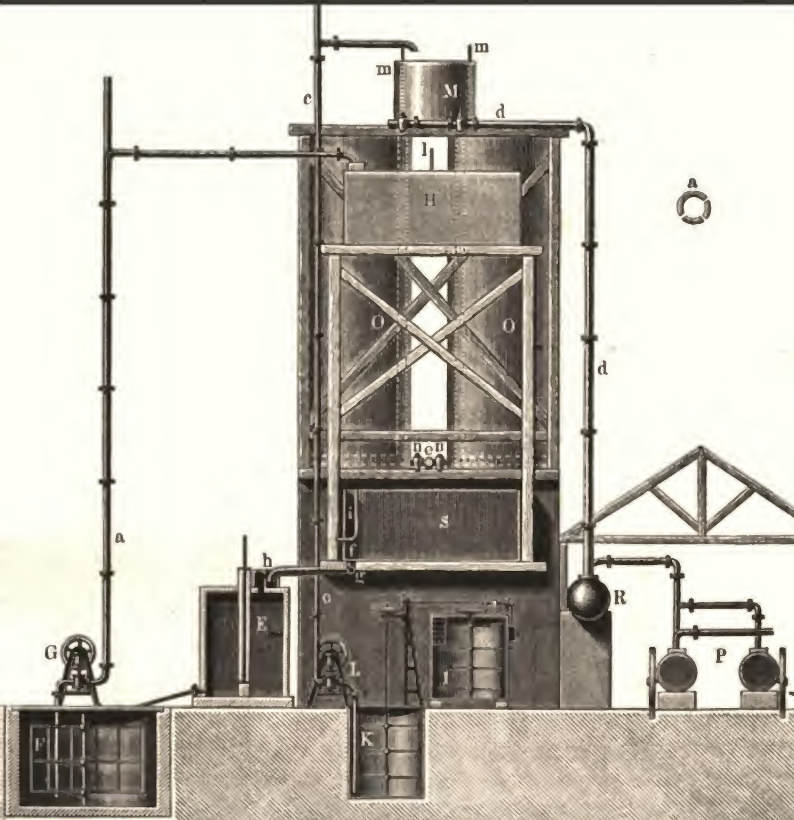


Handwörterbuch der chemie

Albert Ladenburg, Albert Matzdorff

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1889.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. AHRENS-BRESLAU, DR. BAURATH-KIEL, DR. BEREND-KIEL, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER BRESLAU, DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, DR. STOEHR-KIEL, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN, DR. WOLLNY-KIEL.

MIT HOLZSCHNITTEN.

SIEBENTER BAND.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1889.

Am 24. August d. J. starb nach schwerer Krankheit unser verehrter Mitarbeiter

PROFESSOR

DR. O. JACOBSEN

ROSTOCK.

Professor Dr. A. LADENBURG.

M

Magnesium.*) Geschichtliches. Die Magnesia, das Oxyd des Magnesiums, wurde lange Zeit hindurch mit dem Kalk verwechselt. Erst FR. HOFFMANN (1722), BLACK (1755), BERGMANN (1775), sowie MARGGRAFF (1759) stellten die Unter-

*) 1) BÜSSY, Journ. de Chimie médic. t. 6, pag. 141. 2) BUFF, POGG. Ann. 18, pag. 140. 3) LIEBIG, POGG. Ann. 19, pag. 137. 4) BUNSEN, Ann. 82, pag. 137. 5) MATTHIESSEN, Journ. chem. soc. 8, pag. 107; Journ. prakt. Chem. 67, pag. 251. 6) STE. CLAIRE-DEVILLE u. CARON, Chem. Centralbl. 1863, pag. 993. 7) WÖHLER, Ann. 101, pag. 362. 8) SONSTADT, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 347; Journ. prakt. Chem. 90, pag. 307. 9) REICHARDT, DINGL. pol. Journ. 170, pag. 115; 176, pag. 141. 10) TISSIER, Compt. rend. 56, pag. 848. 11) SCHWARZ, DINGL. pol. Journ. 169, pag. 442. 12) V. MEYER, Ber. 1887, pag. 497. 13) LORENZ, WIED. Ann. 13, pag. 422. 14) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 132, 350, 494; 28, pag. 352; 30, pag. 93; 32, pag. 189. 15) WHITE, Pol. Centralbl. 1866, pag. 281. 16) PARKINSON, Journ. prakt. Chem. 101, pag. 375. 17) MELLOR, Chem. News 1867, pag. 244. 18) FRESENIUS, Ann. 59, pag. 117. 19) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 111, 191, 270. 20) H. ROSE, POGG. Ann. 74, pag. 437. 21) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 61, pag. 975. 22) KNAPP, DINGL. pol. Journ. 202, pag. 513. 23) SCHWARZ, DINGL. pol. Journ. 186, pag. 25. 24) BIEDERMANN in HOFMANN's Ber. über die Entwicklung d. chem. Ind. Bd. 1, pag. 553. 25) SOREL, DINGL. polyt. Journ. 185, pag. 292. 26) PARKINSON, Journ. chem. soc. (2) 5, pag. 127, 309. 27) REICHEL, Journ. prakt. Chem. (2) 12, pag. 55. 28) BRIEGLEB u. GEUTHER, Ann. 123, pag. 236. 29) H. STE. CLAIRE-DEVILLE u. CARON, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 348. 30) EMMERLING, Ber. 1879, pag. 152. 31) MARTIUS, Ann. 107, pag. 112. 32) WÖHLER, Ann. 107, pag. 113. 33) GEUTHER, Journ. prakt. Chem. 95, pag. 424. 34) PHIPSON, Jahresber. 1864, pag. 192. 35) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 28, pag. 90. 36) O. KRAUSE, Ann. 165, pag. 38. 37) SOREL, Compt. rend. 65, pag. 102. 38) MARIGNAC, Compt. rend. 155, pag. 650. 39) RAMMELSBERG, Krystallogr. Chemie, pag. 204. 40) CASSELMANN, Ann. 98, pag. 213. 41) FILHOL, Journ. de Pharm. 25, pag. 442. 42) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 239. 43) KREMERS, POGG. Ann. 108, pag. 118. 44) GERLACH, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 285. 45) COSSA, Zeitschr. f. Krystallogr. (2) 1, pag. 207. 46) DITTE, Compt. rend. 89, pag. 641. 47) OUDEMANS, Zeitschr. anal. Chem. 7, pag. 419. 48) FISCHER, POGG. Ann. 74, pag. 115. 49) LANG, POGG. Ann. 118, pag. 289. 50) HAMPE, Ann. 135, pag. 334. 51) BOLLEY, Journ. prakt. Chem. 99, pag. 329. 52) LUNGE u. LANDOLT, Techn. chem. Jahrb. 8, pag. 90. 53) WÄCHTER, Journ. prakt. Chem. 30, pag. 321. 54) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 89. 55) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 422. 56) LANGLOIS, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 268. 57) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 499; Ber. 1868, pag. 131. 58) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 220. 59) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 94, pag. 507. 60) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 303. 61) RAMMELSBERG, POGG.

schiede beider alkalischer Erden fest. Das Sulfat des Magnesiums war unter dem Namen Bittersalz oder *Epsomsalt* seit dem Ende des 17. Jahrhunderts bekannt. Im Anfang des 18. Jahrhunderts kam von Rom aus die *Magnesia alba* als Heilmittel in den Handel. BLACK erkannte, dass dieselbe eine Verbindung der fixen Luft mit einer Erde sei, die er Magnesia nannte. In Deutschland nannte man das Oxyd, nachdem sein Vorkommen im Bittersalz festgestellt worden war, Bittersalzerde oder Bittererde, und nachdem MARGGRAF gefunden hatte, dass es im Asbest und Talk enthalten sei, auch Talkerde.

DAVY reducirte (1800) die Magnesia bei Weissgluth durch Kaliumdampf zu Metall, erhielt dies aber nur in geringer Menge und in unreinem Zustande. Es gelang zuerst (1830) BUSSY (1), aus dem Magnesiumchlorid das Magnesium nach einem ähnlichen Verfahren zu erhalten, wie WÖHLER es zur Darstellung von Aluminium angewendet hatte. Ein Gemisch von wasserfreiem Chlormagnesium und Kaliumstückchen wurde in einem Platintiegel erhitzt. Unter lebhafter Reaction bildet sich Magnesium und Chlorkalium, welches nach dem Erkalten der Masse mit Wasser ausgelaugt wird. Denselben Weg schlugen BUFF (2) und LIEBIG (3) ein. BUNSEN (4) stellte das Metall in grösseren Mengen dar, indem er das in einem Platintiegel geschmolzene Chlormagnesium der Elektrolyse unterwarf.

Vorkommen. Magnesiumverbindungnn sind auf der Erde sehr verbreitet und kommen meistens zusammen mit den analogen Calciumverbindungen vor, obschon nicht in der Menge wie die letzteren. Wichtige Mineralien sind der Magnesit ($MgCO_3$), der Dolomit, eine Verbindung oder isomorphe Mischung von Calcium- und Magnesiumcarbonat, Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), Kainit

---

Ann. 94, pag. 502. 62) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 256; Journ. pr. Chem. 47, pag. 59. 63) TOPSOË, Wien. Akad. Ber. 66, pag. 17. 64) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 178. 65) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 50. 66) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 201. 67) SCHIFF, Ann. 106, pag. 115. 68) SCHRÖDER, Ber. 7, pag. 1117. 69) TOBLER, Ann. 95, pag. 193. 70) POPP, Ann. Suppl. Bd. 8, pag. 1. 71) GRÜNEBERG, Ber. 1872, pag. 841. 72) REICHARDT, Arch. Pharm. 159, pag. 204. 73) PRECHT, Ber. 14 (1881), pag. 2138. 74) HILGER u. v. GERICHTEN, Zeitschr. anal. Chem. 13, pag. 132, 394. 75) v. GERICHTEN, Ann. 168, pag. 225. 76) G. ROSE, POGG. Ann. 83, pag. 423. 77) SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 129; Ann. 80, pag. 215. 78) H. ROSE, POGG. Ann. 83, pag. 423. 79) WAGNER, Journ. prakt. Chem. 102, pag. 233. 80) WITTSTEIN, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 40. 81) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (3) 29, pag. 285. 82) FRITZSCHE, POGG. Ann. 37, pag. 310. 83) FINDEISEN, WAGN. Jahresber. 1860, pag. 255. 84) PATTINSON, WAGN. Jahresber. 1863, pag. 335. 85) KREMERS, POGG. Ann. 85, pag. 247. 86) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 75. 87) FAVRE, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 474. 88) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 454. 89) DUROCHER, Compt. rend. 33, pag. 64. 90) MORLOT, POGG. Ann. 74, pag. 591. 91) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 61, pag. 975. 92) COSSA, Ber. 2, pag. 697. 93) ST. HUNT, Jahresber. 1866, pag. 177. 94) RAMMELSBERG, Berl. akad. Ber. 1872, pag. 432. 95) SALZER, Ann. 187, pag. 329. 96) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 430; Journ. prakt. Chem. 97, pag. 116. 97) SCHAFFNER, Ann. 50, pag. 145. 98) H. ROSE, POGG. Ann. 77, pag. 295. 99) SCHRÖCKER u. VIOLET, Ann. 140, pag. 229. 100) H. ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 16. 101) WACH, SCHWEIGG. Journ. 59, pag. 297. 102) PAVESI und ROTONDI, Ber. 7, pag. 818. 103) POPP, Jahresber. 1870, pag. 316. 104) MADDRELL, Ann. 61, pag. 62. 105) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 259. 106) FLEITMANN u. HENNEBERG, Ann. 65, pag. 331. 107) EBELMEN Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 50. 108) WÖHLER, POGG. Ann. 28, pag. 525. 109) DITTE, Compt. rend. 77, pag. 893. 110) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 49, pag. 451. 111) EBELMEN, Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 211; 33, pag. 34. 112) DAUBRÉE, Compt. rend. 34, pag. 135. 113) STOLBA, Jahresber. 1876, pag. 985. 114) BERNARD u. EHRMANN, Compt. rend. 83, pag. 1239. 115) Graf SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 104, pag. 482; 106, pag. 294.

(K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$ oder $MgSO_4 + KCl + 3H_2O$), Carnallit ($MgCl_2$, $KCl + 6H_2O$); ferner verschiedene Silicate, wie Asbest oder Tremolith, $(MgCa)SiO_3$, Amianth oder Strahlstein, $(MgCaFe)SiO_3$; Talk, Serpentin, Meerschaum, Speckstein sind wasserhaltige Magnesiumsilicate; im Augit, der Hornblende, dem Olivin, Turmalin findet sich Magnesiumsilicat als wesentlicher Bestandtheil, Magnesiumsulfat ist in den Bitterwässern, Magnesiumchlorid im Meerwasser und den meisten Soolquellen enthalten. Neben Calciumsalzen finden sich Magnesiumverbindungen in der Ackererde und gelangen mit jenen aus dem Boden in die Pflanzen- und Thierwelt. In der Asche der Pflanzen, des Blutes, der Milch, in den Knochen findet man stets Magnesia.

Darstellung. Mit besserem Erfolg als nach dem oben erwähnten Verfahren von BUSSY durch Reduction des Chlormagnesiums mittelst Kaliums stellt man das Metall nach der Methode von BUNSEN durch Elektrolyse des Chlorids dar. BUNSEN schmolz das Chlorid in einem Porcellantiegel, der durch eine bis zur halben Tiefe desselben hinabreichende Porcellanplatte in zwei Hälften getheilt war. Durch den Tiegeldeckel gingen die beiden aus Gaskohle angefertigten Pole, von denen der negative mit Einkerbungen versehen war. Diese Einschnitte verhindern, dass das reducirte, specifisch leichte Metall an die Oberfläche der Schmelze steigt und verbrennt. Es genügt eine Batterie von wenigen Elementen, um das geschmolzene Salz in Chlor und Magnesium zu zerlegen. Da das Magnesiumchlorid schwierig rein darzustellen ist, so benutzt man zweckmässig nach MATTHIESSEN (5) das leicht schmelzbare Doppelsalz von Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid oder ein Gemisch von 3 Mol. Kaliumchlorid und 4 Mol. Magnesiumchlorid, dem man etwas Salmiak zusetzt.

In fabrikatorischem Maasstabe wird das Magnesium auf dem Wege dargestellt, der auch zur Darstellung des Aluminiums eingeschlagen wird. Nach CARON und STE. CLAIRE-DEVILLE macht man ein Gemenge aus 6 Thln. wasserfreiem Chlormagnesium, 1 Thl. Flussspath und 1 Thl. einer Mischung von 7 Chlornatrium und 9 Chlorkalium und setzt dem Gemenge 2·3 Thle. in Stücke geschnittenes Natrium zu. Das Gemisch wird in einen rothglühenden Tiegel gebracht, welcher sofort bedeckt wird. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung man die Schmelze mit einem Eisenstabe umrührt, sodass die Metallkügelchen sich zu grösseren Massen vereinigen. Man giesst die Schmelze nahe vor dem Erstarren aus und gewinnt durch Zerschlagen der erkalteten Masse den Regulus. Später empfahlen DEVILLE und CARON als Mischungsverhältniss 7 Thle. Chlormagnesium, 4·8 Flussspath und 2·3 Natrium.

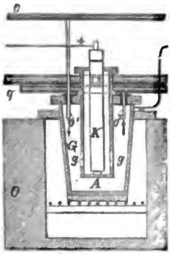
WÖHLER (7) schlug vor, statt des schwierig rein zu erhaltenden Chlormagnesiums das Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlornatrium zu verwenden, das durch Eindampfen der gemischten Salzlösungen und Schmelzen des Rückstandes leicht darzustellen ist. SONSTADT benutzte das Kaliumdoppelchlorid. Als solches kann man den in der Natur vorkommenden Carnallit nehmen (REICHARDT). Derselbe wird entwässert und geschmolzen; es darf ihm kein Kieserit beigemengt sein, wie es häufig der Fall ist, da sonst bei der Reduction Explosionen eintreten.

TISSIER (10) hat das Doppelfluorid von Magnesium und Natrium, welches durch Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf Fluornatriumlösung leicht erhalten wird, zur Magnesiumdarstellung mittelst Natriums empfohlen, SCHWARZ (11) den Tachhydrit, Chlorcalcium-Chlormagnesium, wie der Carnallit ein Mineral des Stassfurter Abraumsalzlagers.

Das auf obige Weise erhaltene Metall enthält Kohlenstoff, Silicium und Stickstoff und muss durch Destillation in einem Wasserstoffstrom gereinigt werden. SONSTADT hat für diese Destillation einen einfachen Apparat angegeben, der wesentlich aus zwei übereinander stehenden, durch ein Rohr verbundenen Tiegeln besteht.

Seitdem es durch Einführung der dynamoelektrischen Maschinen in die Industrie leicht geworden ist, elektrische Ströme von grosser Stärke auf wohlfeile Weise zu erzeugen, ist die technische Darstellung des Magnesiums (ebenso wie die des Aluminiums) in ein neues Stadium getreten. R. GRAETZEL hat im D.-Pat. 26962 ein Verfahren angegeben, welches in einer bei Bremen gelegenen Fabrik im Grossen ausgeführt wird. Die Schmelzgefässe *A*, welche Magnesiumchlorid oder ein Doppelchlorid, z. B. Carnallit, enthalten, bestehen aus Metall, Gussstahl,

sodass sie zugleich als negative Elektrode dienen können. Eine Anzahl derselben ist in dem Ofen *O* angeordnet. Die positive Kohle-Elektrode ist mit einem Isolirmantel *G*, welcher unten an den Seiten bei *g* durchlöchert ist, umgeben. Das innerhalb desselben frei werdende Chlorgas kann durch Rohr *p* abgeführt werden. Der äussere Raum zwischen *G* und *A* wird von einem reducirenden Gase angefüllt, welches durch das Rohr *o* und o^1 zugeführt, durch Rohr o^2 und *q* abgeleitet wird. Um die elektrische Spannung zu verringern und das sich an Magnesiumchlorid erschöpfende Schmelzbad wieder anzureichern, werden im Innern des Isolirmantels *G* Stangen eingesetzt, die aus Kohle und Magnesia hergestellt sind. Das ausgeschiedene Magnesium schmilzt und steigt an die Oberfläche der Schmelze.



(Ch. 236.)

Gerhard in Wolverhampton will nach dem Engl. Pat. 16691 vom Jahre 1884 eine Magnesiumsalzlösung elektrolytisch zersetzen. Er schreibt eine Lösung von 228 Thln. Maguesiumsulfat und 132 Thln. Ammoniumsulfat in 39000 Thln. Wasser vor, welche auf 69—100° zu erwärmen ist.

Puettner will (D.-Pat. 31319) ein inniges Gemisch von Magnesit, Kohle und Eisenoxyd einer starken Weissgluth aussetzen, wobei das Magnesium reducirt und verflüchtigt werden soll. Lauterborn (D.-Pat. 39915) will Ferrocyanmagnesium durch Glühen mit Natriumcarbonat in Cyanmagnesiumcyannatrium umwandeln und durch Glühen desselben mit Zink im bedeckten Tiegel Magnesium darstellen. Diese Vorschläge haben keinen praktischen Erfolg aufzuweisen.

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweisses, hämmerbares und geschmeidiges Metall; es lässt sich feilen und poliren. Sein Vol.-Gew. 1·75. Es schmilzt bei Rothgluth, nach V. Meyer (12) zwischen 700 und 800° und verflüchtigt sich, ähnlich dem Zink, aber in geringerem Maasse bei derselben Temperatur wie dieses. Seine Härte ist die des Kalkspaths. Seine Leitungsfähigkeit für Elektricität ist 25·47 bei 17° (die des Silbers = 100 bei 0°), für Wärme 34·3 (Silber = 100) (Lorenz [13]). Die specifische Wärme ist 0·2499 (Regnault).

Das Magnesium ist an trockener Luft unveränderlich, an feuchter oxydirt es sich langsam. Wird es über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verbrennt es an der Luft mit grossem Glanze. Auch wenn es in einem Chlorstrom oder in Schwefeldampf erhitzt wird, verbindet es sich mit diesen Elementen unter Lichtentwickelung; selbst in überhitztem Wasserdampf verbrennt es. Es vereinigt sich bei erhöhter Temperatur direct mit Stickstoff, Phosphor, Arsen. Bei Rothgluth zersetzt es Kohlenoxyd und Kohlensäure; auch beim Glühen in einem Strome schwefliger Säure verbrennt es. Wasser wird langsam durch Magnesium zersetzt. Verdünnte Säuren lösen das Metall unter lebhafter Wasserstoffgas-Entwickelung. Concentrirte Schwefelsäure führt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in Magnesiumsulfat über. Bei Einwirkung von Salpetersäure entwickelt sich Stickoxyd. Alkalilösungen üben keine Einwirkung aus. Wasserstoffsuperoxyd löst Magnesium, indem sich ein Hydrat des Metalles bildet. Das Magnesium scheidet unter Wasserstoff-Entwickelung Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel aus deren Lösungen aus.

Die Eigenschaft, unter starker Lichtentwickelung zu verbrennen, ist die Veranlassung zur fabrikmässigen Darstellung des Magnesiums. Für diese Anwendung bringt man das Metall in Form von Band, das man durch Auswalzen von Draht erhält, oder man benutzt es in Pulverform. Das Magnesium entzündet sich an einer Kerzenflamme. Das Magnesiumband wird in besonders construirten Lampen verbrannt, damit das Verbrennungsprodukt, die Magnesia, die weitere Verbrennung nicht verhindert. Ein brennender Magnesiumdraht von 0·297 Millim.

Durchmesser giebt soviel Licht aus wie 74 Stearinkerzen, von denen 10 Stück 1 Kgrm. schwer sind. Ein Gemisch von Magnesium- und Harzpulver benutzt man zu Signallichtern und Fackeln. Da das weisse Magnesiumlicht sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, so wird es sehr zweckmässig bei der Photographie von durch Sonnenlicht schlecht oder gar nicht beleuchteten Gegenstände angewendet. In der analytischen Chemie ersetzt man das oft unreine Zink durch Magnesium, um Reductionen auszuführen, z. B. Arsenwasserstoff zu entwickeln.

Das Spectrum des Magnesiums wird durch in der Luft verbrennendes Magnesium oder solches im elektrischen Flammenbogen oder durch Funken zwischen Magnesiumelektroden oder auch aus einer Salzlösung erhalten. Chlormagnesium, am Platindraht in die Bunsenflamme gebracht, giebt kein Linienspectrum, da dasselbe sofort in nicht flüchtige Magnesia übergeht. Das Spectrum ist ausser von Bunsen und Kirchhoff, Thalén, Lecoq de Boisbandron, Cornu, besonders genau von Liveing und Dewar (14) untersucht worden. Dasselbe zeichnet sich durch eine Gruppe von drei Linien im Grün aus, welche die Wellenlängen 5183, 5172, 5167 Milliontel Millim. haben; ferner ist neben mehreren schwächeren eine Linie im Blau (4705) und eine im Indigo (4481) zu bemerken.

Das wahrscheinlichste Atomgewicht des Magnesiums ist nach L. Meyer und Seubert 23·94. In seinen Verbindungen ist das Magnesium zweiwerthig.

Legirungen des Magnesiums.

Solche sind von den meisten Metallen bekannt. Ihre Darstellung ist indessen wegen der leichten Oxydirbarkeit des Magnesiums schwierig. Man kann sie durch Zusammenschmelzen der Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre oder unter Flussmitteln von Kochsalz und Flussspath erhalten. White (15) empfiehlt, das andere Metall in Fluss zu bringen und das Magnesium mit einer Zange schnell einzutauchen. Nach Parkinson (16) giebt das Magnesium Legirungen mit den Alkalimetallen, Quecksilber, Zinn, Cadmium, Wismuth, Blei, Zink, Antimon, Silber, Platin, Gold, Kupfer, Aluminium, dagegen nicht mit Eisen, Kobalt und Nickel, wohl aber zusammen mit Kupfer und Nickel. Die Metalle werden schon durch einen geringen Magnesiumgehalt sehr spröde, so dass eine technische Anwendung dieser Legirungen kaum in Aussicht zu stellen ist. Legirungen mit 5—20% Zink eignen sich zu Feuerwerkszwecken. Mit Thallium vereinigt sich das Magnesium in allen Verhältnissen. Man hatte gehofft, dass diese Legirungen bei ihrer Verbrennung den Glanz des Magnesiumlichtes mit der schön grünen Thalliumflamme vereinigen würden, allein das Magnesiumlicht ist so intensiv, dass selbst bei einem Gehalt von 50% Thallium das Licht der brennenden Legirung eine kaum merkliche grüne Färbung zeigt [White, Mellor (17)].

Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen.

Magnesiumoxyd, Magnesia, MgO. Das Magnesium bildet mit Sauerstoff nur ein Oxyd, die Magnesia.

Dasselbe entsteht beim Verbrennen des Magnesiums, sowie durch Erhitzen der Magnesiumsalze, welche flüchtige Säuren enthalten. Man stellt es gewöhnlich durch Glühen des Carbonats, des natürlich vorkommenden Magnesits oder des basischen Carbonats, der *Magnesia alba* des Handels dar. Das so erhaltene Oxyd, in der Pharmacie *Magnesia usta* genannt, bildet ein sehr lockeres, weisses, unschmelzbares Pulver vom Vol.-Gew. 3·2. Das letztere nimmt umsomehr zu, je höher die Glühtemperatur war, bei welcher die Magnesia gebrannt worden war.

Wenn auf Weissgluth erhitzt wurde, so ist nach H. ROSE (20) das Vol.-Gew. 3·647, nach DITTE (19) 3·57.

Magnesia löst sich nach FRESENIUS in 55368 Thln. kaltem oder heissem Wasser, nach BUNSEN in 100000 bis 200000 Thln. Angefeuchtete Magnesia bläut rothes Lackmuspapier. In Berührung mit Wasser wird sie langsam in Hydroxyd umgewandelt; an der Luft nimmt sie Feuchtigkeit und Kohlensäure auf.

Magnesia kommt, meistens in Verbindung mit einigen Procenten Eisenoxydul, in der Natur vor. Das Periklas genannte Mineral ist gewöhnlich grün, eisenfrei auch farblos, hat die Härte des Feldspaths und das Vol.-Gew. 3·67.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, findet sich als Brucit im Serpentin von Hoboken in Form weisser, blättriger Massen. Daselbst kommt auch eine andere Varietät vor, welche weisse, glänzende Nadeln bildet (Nemolit).

Man erhält Magnesiumhydroxyd als weissen Niederschlag durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit überschüssigem Alkali. Mit Ammoniak ist die Fällung sehr unvollständig; bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak tritt durch Ammoniak überhaupt keine Fällung ein.

Durch Glühen geht das Hydroxyd in wasserfreie Magnesia über.

Magnesiumhydroxyd bildet sich auch durch Behandeln von Magnesia mit Wasser. Indessen verhält sich die Magnesia dabei verschieden je nach dem Material, aus welchem sie gewonnen ist, und je nach der dabei angewendeten Glühtemperatur. Nach H. ST. CLAIRE-DEVILLE (21) ist die aus Magnesiumchlorid oder -nitrat bei Rothgluth dargestellte Magnesia hydraulisch, d. h. ein mit wenig Wasser angemachter Brei wird unter Wasser fest und zu einer so harten Masse, dass sie Marmor ritzt. Magnesia, die 12 Stunden lang auf Weissgluth erhitzt worden ist, erhärtet mit Wasser nicht mehr. Aus *Magnesia alba* gebrannte Magnesia liefert stets ein weiches Hydrat [KNAPP (22)]. Nach SCHWARZ (23) hat die aus Magnesit hergestellte Magnesia hydraulische Eigenschaften. DITTE (19) hat das Verhalten der durch Erhitzen von Magnesiumnitrat auf verschiedene Temperaturen erhaltenen Magnesia untersucht. Die bei schwacher Dunkelrothgluth erhaltene Magnesia gesteht mit Wasser und wird nach 2monatlichem Liegen unter Wasser sehr hart. Die bei 350° bezw. 440° dargestellte Magnesia bindet Wasser, ist aber weich, bezw. leicht zerreiblich. Die der Weissgluth ausgesetzte Magnesia vereinigt sich nicht mehr mit Wasser.

Die Verwendung der Magnesia ist erheblich (24). Besonders wichtig ist die Herstellung basischer Magnesiaziegel, durch deren Benutzung zur Auskleidung der Convertorbirnen die Herstellung von Bessemerstahl aus phosphorhaltigem Roheisen möglich geworden ist (vergl. Bd. 3, pag. 495). Dieselben werden durch Formen von Magnesit oder Dolomit (in welch letzterem Falle sie auch Kalk enthalten) und Brennen hergestellt; die geringen Mengen vorhandener Kieselsäure bedingen den Zusammenhalt der Ziegelsteine.

Wegen ihrer Unschmelzbarkeit ist die Magnesia zur Herstellung von Stiften geeignet, welche, der Hitze der Knallgasflamme ausgesetzt, ein intensives Licht ausstrahlen. Auch als Material für feuerfeste Tiegel wird sie benutzt. Der aus gebrannter Magnesia hergestellte hydraulische Mörtel erlangt eine bedeutende Härte, auch wenn derselbe starke Zusätze von Kreide, Marmor u. dergl. erhalten hat. Wenn Magnesia mit einer Lösung von Chlormagnesium angerührt wird, so entsteht ein sehr weisser und sehr harter, stark bindender Cement, der SOREL'sche Magnesiacement (25), der eine vielseitige Anwendung findet. Derselbe verträgt einen grossen Procentsatz an Zusätzen aller Art. Häufig wird die

dazu erforderliche Magnesia aus Dolomit hergestellt, den man bei so niedriger Temperatur glüht, dass nur sein Magnesiumcarbonat die Kohlensäure verliert, das Calciumcarbonat aber wesentlich unzersetzt bleibt. Magnesia wird ferner in dem Ammoniaksoda-Verfahren, im WELDON'schen Braunstein-Regenerationsverfahren (zur Bildung von Magnesiummanganit), sowie zur Scheidung des Rübenzuckersaftes gebraucht.

Die reine, lockere gebrannte Magnesia findet als Arzneimittel, zur Bindung der Magensäure, Anwendung. Ein Brei aus Magnesia, Wasser und Eisenvitriollösung ist ein Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Die Industrie stellt grosse Mengen von Magnesia neben Salzsäure aus Chlormagnesium dar, welches als Abfallprodukt verschiedener grosser Industrien erhalten wird. Viele dazu geeignete Oefen sind patentirt worden. Auch der Dolomit wird als billiges Rohmaterial vielfach dazu benutzt. Nach CLOSSON (D.-Pat. 11456) wird gebrannter Dolomit mit Manganchlorürlaugen der Chlorfabrikation oder mit der Salmiaklösung des Ammoniaksodaverfahrens zersetzt. Man erhält dabei neben Chlormagnesium Manganoxydulhydrat, bezw. Ammoniak. Die Lösung (oder eine andere Chlormagnesiumlösung) wird mit neuen Mengen gebranntem Dolomit behandelt, wobei Magnesia ausfällt:

$$CaCl_2 + MgCl_2 + CaO \cdot MgO = 2CaCl_2 + 2MgO.$$

Die Zersetzung des Aetzdolomites durch Chlormagnesiumlösung wird durch Zusatz geringer Mengen Zucker (Melasse) sehr gefördert, indem sich dabei löslicher Zuckerkalk bildet, der sich mit Chlormagnesium sofort in Chlorcalcium, Magnesia und Zucker umsetzt, welch letzterer von neuem Zuckerkalk bildet. Nach einem Verfahren von SCHEIBLER (D.-Pat. 14936) wird aus gebranntem Dolomit der Kalk direkt durch Zuckerlösung ausgelöst, sodass Magnesia zurückbleibt. BRACONNIER (Engl. Pat. 4844, 1880) behandelt calcinirten Dolomit mit Salmiaklösung, wobei nur der Kalk als Chlorcalcium in Lösung gehen soll. Nach SCHEIBLER'S D.-Pat. 16575 wird gebrannter Dolomit mit Magnesiumsulfatlösung behandelt, wobei Magnesia und Calciumsulfat erfolgen. Die leichtere Magnesia kann von dem schwereren Gips durch Centrifugiren getrennt werden.

Magnesiumsulfid, MgS, entsteht, wenn ein Gemenge von Magnesiumpulver und Schwefel in Schwefeldampf auf dunkle Rothgluth erhitzt wird [PARKINSON (26)]. Nach REICHEL (27) bildet es sich unter Feuererscheinung, wenn Schwefeldampf mit Hilfe von Wasserstoff über glühendes Magnesium geleitet wird. Nach Analogie der Sulfide der alkalischen Erden, durch Reduction des Sulfats mittelst Kohle, bildet es sich nicht oder nur in sehr geringer Menge. Die Schwefelalkalien geben mit Magnesiasalzlösungen keinen Niederschlag von Schwefelmagnesium, sondern von Magnesiumhydrat:

$$MgCl_2 + 2Na_2S + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2NaCl + 2NaHS.$$

Das Magnesiumsulfid ist eine braune, poröse Masse, die auf frischen Bruchflächen stahlgrau erscheint. Von Wasser wird es zersetzt, indem Magnesiumhydroxyd und Magnesiumsulfhydrat entstehen.

$$2MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + Mg(SH)_2.$$

Das **Magnesiumsulfhydrat** entsteht ferner, wenn Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, in welchem Magnesia suspendirt ist, geleitet wird. Die Lösung desselben zersetzt sich rasch, indem sich Magnesiumhydroxyd ausscheidet und Schwefelwasserstoff entweicht; beim Eindampfen der Lösung erhält man Magnesia.

BRIEGLEB und GEUTHER (28) haben ein Schwefelmagnesium durch Glühen von Stickstoffmagnesium im Schwefelwasserstoffstrom dargestellt.

$$Mg_3N_2 + 4H_2S = 3MgS + (NH_4)_2S.$$

Das Sulfid enthält indessen mehr Schwefel, als der Formel MgS entspricht.

Magnesiumoxysulfid entsteht als amorphe, unschmelzbare, schwach röthliche Masse,

wenn Schwefelkohlenstoffdampf über glühende Magnesia geleitet wird, wobei Kohlenoxysulfid entwickelt wird (REICHEL):

$$2MgO + CS_2 = MgO \cdot MgS + CSO.$$

Magnesiumpolysulfid bildet sich nach REICHEL, wenn das Monosulfid mit Schwefel und Wasser, jedoch nicht bis zum Kochen, erhitzt wird. Die dunkelgelbe Lösung zersetzt sich an der Luft unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Magnesiahydrat. In festem Zustande lässt sich das Polysulfid nicht erhalten. Die Flüssigkeit löst Arsen- und Antimonsulfid.

Magnesiumselenid. Wenn man einer Magnesiumsalzlösung Selenkalium zusetzt, so fällt ein fleischfarbener Niederschlag, der durch Einwirkung von Säuren oder von Wärme Selen abgiebt. In Wasser suspendirte Magnesia geht beim Einleiten von Selenwasserstoff in Lösung (BERZELIUS).

Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Silicium, Bor.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, erhielten STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON (29) bei der Darstellung des Magnesiums nach ihrem Verfahren in durchsichtigen, kleinen Krystallen. BRIEGLEB und GEUTHER (28) stellten die Verbindung durch Glühen von Magnesium in einem Strome reinen, trockenen Stickstoffgases oder Ammoniaks dar. Das Sticktsoffmagnesium bildet ein amorphes, grünlich gelbes Pulver, welches beim Erhitzen braun wird. An der Luft erhitzt, geht es allmählich in Magnesia über, im Sauerstoffgas rasch und unter Lichtentwickelung. An feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser bildet es Magnesia und Ammoniak. Mit verdünnten Säuren bildet es Magnesiumsalz und Ammoniumsalz. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme entstehen Magnesium- und Ammoniumsulfat unter Entwickelung von schwefliger Säure. Chlor wirkt erst in der Glühhitze ein, Schwefelwasserstoff giebt bei Rothgluth Ammoniumsulfid und ein Schwefelmagnesium (s. oben). Phosphorchloriddampf erzeugt mit dem Nitrid bei Rothgluth Magnesiumchlorid und Phosphorstickstoff. Kohlenoxyd und Kohlensäure bilden damit bei Rothgluth Magnesia, Kohle und Cyan (BRIEGLEB und GEUTHER).

Magnesiumphosphid, Mg_3P_2, entsteht nach PARKINSON (26) unter lebhafter Reaction beim Erhitzen von geschmolzenem Phosphor mit Magnesium im Wasserstoffstrome (nach EMMERLING [30] auch im geschmolzenen Glasrohre), oder wenn rother Phosphor mit Magnesiumpulver rasch erhitzt wird. Das Phosphormagnesium ist stahlgrau, hart, spröde. Die Bruchflächen sind krystallinisch und zeigen Metallglanz. Die Verbindung zersetzt sich mit Säuren und Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Magnesia, bezw. Magnesiumsalz.

Magnesiumarsenid, Mg_3As_2, bildet sich, wenn ein Gemisch von Magnesiumfeilspänen und Arsen im Wasserstoffstrome geglüht wird. Braune, schwer schmelzbare Masse mit schwachem Metallglanz, welche an der Luft zerfällt (PARKINSON).

Magnesiumsilicid. Bei der Darstellung des Magnesiums nach DEVILLE's Verfahren ist in der Schlacke Siliciummagnesium enthalten, da dasselbe mit Salzsäure selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas entwickelt [MARTIUS (31)]. Nach WÖHLER (32) pulverisirt man in einem warmen Mörser ein Gemisch von 40 Thln. geschmolzenem Chlormagnesium, 35 Thln. Kieselfluornatrium und 10 Thln. Kochsalz, setzt dem Gemisch 20 Thle. klein geschnittenes Natrium zu und wirft das Gemenge in einen glühenden hessischen Tiegel. Statt Chlormagnesium kann man Chlornatrium-Chlormagnesium, statt Kieselfluornatrium ein Gemisch von Kryolith und kieselsaurem Natrium nehmen. Nach Aufhören des Reactionsgeräusches lässt man erkalten. Die grauschwarze Masse ist mit metallglänzenden Blättern und Kügelchen angefüllt. Diese sind ein Gemenge von Siliciummagnesium, Mg_2Si, und Silicium, welch letzteres bei der Behandlung der Krystalle mit Salzsäure krystallisirt zurückbleibt, während das Silicid Siliciumwasserstoff entwickelt.

Nach GEUTHER (33) erhält man das Silicid am besten, wenn man in einen hessischen Tiegel eine Schicht geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz bringt, darauf die Hälfte eines Gemisches von 2·5 Thln. Kochsalz und 7 Thle. Kieselfluornatrium, dann 2·5 Thle. Magnesium und schliesslich die andere Hälfte des genannten Gemisches einträgt, das Ganze mit Kochsalz überschichtet und in einem Windofen erhitzt. Nach Aufhören der Reaction rührt man mit einem irdenen Pfeifenrohr um und lässt erkalten. Man findet dann einen Regulus, der aus Magnesium und Siliciummagnesium besteht. Durch Waschen mit kalter verdünnter Salmiaklösung wird nur da

erstere aufgelöst, und das Magnesiumsilicid bleibt in Form metallisch glänzender Krystalle zurück, welche die Zusammensetzung Mg_5Si_3 haben. Sie sind als ein Gemisch oder eine Verbindung von $2Mg_2Si + MgSi$ aufzufassen, denn Salzsäure entwickelt daraus ein Gemisch von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, während noch Siliciumameisenanhydrid entsteht.

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$
$$2MgSi + 3H_2O + 4HCl = 2MgCl_2 + Si_2H_2O_3 + 4H_2.$$

Magnesiumborid. Nach PHIPSON (34) wird Borsäure durch Erhitzen mit Magnesium reducirt. Dabei bildet sich eine schwarzgrüne Masse, die sich in Berührung mit Wasser entfärbt und oxydirt, ohne dass sich ein riechendes Gas entwickelt.

Halogenverbindungen.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich im Meerwasser, in Soolquellen, Salzseen, in Salzlagern, besonders in Verbindung mit anderen Salzen in dem Abraumsalze des Salzlagers von Stassfurt, wo es in grosser Menge gewonnen wird. Man erhält die Lösung des Salzes, wenn man Magnesia oder Magnesiumcarbonat in Salzsäure bis zur Neutralisation auflöst.

Aus der stark concentrirten Lösung fallen monoklinische Krystalle von der Zusammensetzung $MgCl_2 + 6H_2O$. Dieselben haben das Vol.-Gew. 1·558; sie zerfliessen an der Luft und lösen sich in 0·6 Thln. kaltem und 0·273 Thln. heissem Wasser Auch in gewöhnlichem, sowie in Amylalkohol ist das Salz löslich. Das Volumgewicht wässriger Chlormagnesiumlösungen bei 24° ist in folgender von SCHIFF aufgestellter Tabelle angegeben.

Vol.-Gew.	Proc. $MgCl_2 + 6H_2O$	Proc. $MgCl_2$	Vol.-Gew.	Proc. $MgCl_2 + 6H_2O$	Proc. $MgCl_2$
1·0096	2	0·936	1·1519	42	19·656
1·0138	4	1·872	1·1598	44	20·592
1·0207	6	2·808	1·1677	46	21·528
1·0276	8	3·744	1·1756	48	22·464
1·0345	10	4·680	1·1836	50	23·400
1·0415	12	5·616	1·1918	52	24·336
1·0485	14	6·552	1·2000	54	25·272
1·0556	16	7·488	1·2083	56	26·208
1·0627	18	8·424	1·2167	58	27·144
1·0698	20	9·360	1·2252	60	28·080
1·0770	22	10·296	1·2338	62	29·016
1·0842	24	11·232	1·2425	64	29·952
1·0915	26	12·168	1·2513	66	30·888
1·0988	28	13·104	1·2602	68	31·824
1·1062	30	14·040	1·2692	70	32·760
1·1137	32	14·976	1·2783	72	33·696
1·1212	34	15·912	1·2875	74	34·632
1·1288	36	16·848	1·2968	76	35·568
1·1364	38	17·784	1·3063	78	36·504
1·1441	40	18·720	1·3159	80	37·440

Aus dem krystallisirten Salz kann man durch Erhitzen das wasserfreie Salz nicht gewinnen; es tritt vielmehr eine Zersetzung ein, indem Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt.

$$MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO.$$

Wenn die Lösung aber noch mindestens die gleiche molekulare Menge Salmiak enthält, so kann man sie unzersetzt zur Trockne eindampfen. Es bildet sich das Doppelsalz $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, welches bei fernerem Erhitzen zu-

nächst alles Wasser verliert und dann bei 460° das Chlorammonium abgiebt, sodass wasserfreies Chlormagnesium zurückbleibt [DÖBEREINER (35)]. Die geschmolzene Masse bildet nach dem Erkalten perlglänzende, biegsame Krystallblätter, welche sehr leicht zerfliesslich sind und sich in Wasser unter starker Erwärmung auflösen. Das Chlorid schmilzt beim Erhitzen und lässt sich bei Rothgluth in einem Strome trockenen Wasserstoffs unzersetzt destilliren. Durch Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft und der Verbrennungsgase auf das schmelzende Salz bildet sich etwas basisches Chlorid.

Im Grossen gewinnt man Chlormagnesium besonders aus den letzten Mutterlaugen, welche bei der Darstellung von Chlorkalium aus den Stassfurter Abraumsalzen resultiren. Dieselben werden bis auf 40° B. eingedampft, worauf beim Erkalten das gewässerte Chlorid auskrystallisirt. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation enthält noch Brommagnesium. Das Chlorid wird geschmolzen, wobei es theilweise entwässert wird und kommt so in den Handel. Nach einem Patent des Kaliwerkes Aschersleben (D.-Pat. 32338) soll das gewässerte Chlormagnesium in einem heizbaren Gefäss einer starken Luftverdünnung ausgesetzt werden. Dies geschieht zunächst ohne Wärmezufuhr, wodurch das anhaftende, nicht gebundene Wasser entfernt wird. Dann wird allmählich, ohne dass Schmelzung eintritt, auf 100° erhitzt. Das Chlormagnesium kann auf diese Weise fast ganz wasserfrei gemacht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei dem Braunstein-Regenerationsverfahren nach WELDON für die Chlorfabrikation kann man den Kalk in dem zu oxydirenden Gemisch von Manganoxydul und Kalk durch Magnesia ersetzen, wobei ein Magnesiummanganit entsteht. Wenn dieses zur Chlorbereitung benutzt wird, so erhält man als Rückstandslauge Chlormagnesiumlösung. Dasselbe ist der Fall bei dem Ammoniaksodaverfahren nach SOLVAY, wenn das Ammoniak aus den Salmiaklösungen nicht mittelst Kalks, sondern mittelst Magnesia entwickelt wird.. Es ist ein Bedürfniss der Industrie, diese in so grosser Menge erzeugten Chlormagnesiumrückstände auf Magnesia und Salzsäure, bezw. Chlor zu verarbeiten, allein es bietet grosse Schwierigkeiten dar, diese Zersetzung im Grossen in vollkommener Weise auszuführen, weil bei der Wärmeeinwirkung das Chlormagnesium auf der Oberfläche zunächst mit einer Schicht Magnesiumoxychlorid bedeckt wird, welches wegen seiner geringen Schmelzbarkeit und seines geringen Wärmeleitungsvermögens das darunter befindliche Chlormagnesium der Einwirkung der Wärme entzieht. Während der letzten Jahre sind viele Erfindungen auf diesem Gebiete gemacht worden, besonders in den Stassfurter Fabriken, ferner von SOLVAY, WELDON, PÉCHINEY, SCHLÖSING, die indess in Bezug auf leichte Ausführbarkeit und Brennmaterialverbrauch noch nicht als vollendet anzusehen sind.

Magnesiumoxychlorid. Durch Erwärmen im Wasserbade von 30 Thln. gebrannter Magnesia mit 1500 Thln. Chlormagnesiumlösung bei Abschluss von Kohlensäure bilden sich nach und nach Nadeln, welche, nachdem anhaftendes Chlormagnesium durch Waschen mit Wasser entfernt und nachdem sie gepresst und über Natronkalk getrocknet worden sind, aus $MgCl_2 \cdot 10MgO + 14H_2O$ bestehen. Kohlensäure zersetzt die feuchte, nicht die trockene Verbindung [O. KRAUSE (36)]. Ein basisches Chlorid, welches wohl aus verschiedenen Magnesiumoxychloriden besteht, bildet sich, wenn frisch gebrannte Magnesia mit einer Chlormagnesiumlösung von 1·16—1·26 Vol.-Gew. angerührt wird. Die plastische Masse, die sich in beliebige Formen bringen lässt, erstarrt bald und wird sehr fest und widerstandsfähig gegen Wasser. Es ist dies der SOREL'sche Magnesiacement (37),

welcher, selbst mit seinem 20fachen Gewicht an Sand oder andern indifferenten Körpern gemischt, stark bindet.

Kalium-Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen molekularer Gemische der Chloride in regelmässigen Octaëdern aus, welche an der Luft und auch durch Einwirkung von Alkohol sich allmählich in ihre Bestandtheile zersetzen.

Dies Doppelsalz bildet das Mineral Carnallit, welches den Hauptbestandtheil des Stassfurter Abraumsalzes ausmacht. Der Carnallit ist, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber roth gefärbt, sehr löslich und an der Luft zerfliesslich, nach MARIGNAC (38) in rhombischen, nach RAMMELSBERG (39) in hexagonalen Formen krystallisirend. Carnallit krystallisirt auch aus den Mutterlaugen mancher Salzsoolen und des Meerwassers. Der Carnallit ist das Hauptrohmaterial für die industrielle Gewinnung des Chlorkaliums (vergl. Bd. 5, pag. 424).

Ammonium-Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, in analoger Weise wie das Kaliumdoppelsalz darstellbar, bildet nach MARIGNAC kleine rhombische Krystalle. Es entsteht auch durch Zusatz von Ammoniak zu einer Chlormagnesiumlösung oder von Magnesia zu einer Chlorammoniumlösung. Es ist an der Luft unveränderlich, löst sich in 6 Thln. Wasser und hinterlässt beim Glühen Chlormagnesium.

Calcium-Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot CaCl_2 + 12H_2O$, ist das Stassfurter Mineral Tachydrit. Dasselbe ist amorph und gewöhnlich gelb; es ist äusserst zerfliesslich und leicht löslich; 100 Thle. Wasser vermögen 160 Thle. des Doppelsalzes aufzulösen.

Magnesiumchlorid bildet mit Phosphoroxychlorid die Verbindung $MgCl_2 \cdot POCl_3$. Die zerfliessliche Masse wird durch Wärme oder Wasser zersetzt [CASSELMANN (40)].

Mit Jodchlorid vereinigt sich Magnesiumchlorid zu $MgCl_2 \cdot 2JCl_3 + 5H_2O$, wenn man Magnesiumjodat in concentrirter Salzsäure löst, bis zur völligen Sättigung Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit leitet und dieselbe dann einer Kältemischung aussetzt. Die Krystalle sind zerfliesslich und leicht zersetzlich [FILHOL (41)].

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, kommt in geringer Menge im Meerwasser und in vielen Soolen, sowie in den Stassfurter Abraumsalzen vor. Durch geeignete Concentration einer Lösung von Magnesia in Bromwasserstoffsäure erhält man zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung $MgBr_2 + 6H_2O$ [RAMMELSBERG (42)]. Beim Verdampfen der Lösung zur Trockne oder durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes zersetzt sich dieses ebenso wie das Chlorid, indem sich unter Entweichen von Bromwasserstoff zunächst ein basisches Bromid bildet. Das wasserfreie Magnesiumbromid erhält man durch Erhitzen von Magnesium in Bromdampf, oder wenn man Brom über ein glühendes Gemisch von Magnesia und Kohle leitet (LÖWIG). Es bildet eine weisse krystallinische Masse, die sich unter starker Wärmeentwickelung in Wasser löst.

Die Volumgewichte der wässrigen Lösungen bei 19·5° sind nach KREMER (43) und GERLACH (44):

Proc. $MgBr_2$	Vol.-Gew.	Proc. $MgBr_2$	Vol.-Gew.
5	1·043	30	1·310
10	1·087	35	1·377
15	1·137	40	1·451
20	1·191	45	1·535
25	1·247	50	1·625

Das Brommagnesium, welches bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze in den letzten Mutterlaugen bleibt, ist das wichtigste Rohmaterial für die Gewinnung des Broms. Die Mutterlaugen von einer Concentration von 40° B. enthalten 1—3% Brom als Brommagnesium. Ebenso wird das Magnesiumbromid gewisser Salzlager Nordamerikas auf Brom verarbeitet.

Mit Bromkalium bildet Magnesiumbromid das prismatisch krystallisirende Doppelsalz $MgBr_2 \cdot 2KBr + 6H_2O$ (Löwig).

Magnesiumjodid, MgJ_2, kommt in geringer Menge neben dem Bromid vor. Aus der Lösung von Magnesia in Jodwasserstoffsäure kann man durch Verdunsten über Schwefelsäure nur schwierig wasserhaltige Krystalle gewinnen, da dieselben höchst zerfliesslich sind und bei stärkerem Erhitzen sich leicht unter Abscheidung von Jod zersetzen.

Die Volumgewichte der wässrigen Lösungen sind bei 19·5°

Proc. MgJ_2	Vol.-Gew.	Proc. MgJ_2	Vol.-Gew.
5	1·043	35	1·395
10	1·088	40	1·474
15	1·139	45	1·568
20	1·194	50	1·668
25	1·254	55	1·780
30	1·320	60	1·915

Magnesiumfluorid, $MgFl_2$, kommt als Mineral, Sellait genannt, in kleinen, durchscheinenden Krystallen in Savoyen vor. Das Salz entsteht durch Behandeln von Magnesia mit Flusssäure, Verdampfen der überschüssigen Säure und gelindes Glühen des Rückstandes. Durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit einem löslichen Fluorid erhält man das Salz als weissen, amorphen, schwer auswaschbaren Niederschlag. Durch Umschmelzen des Salzes mit Chlornatrium erhält man es in Krystallen von der Form des Sellaits [Cossa (43)]. Wenn 5 Thle. Chlormagnesium mit 4 Thln. Fluornatrium und 4 Thln. Kochsalz zusammengeschmolzen werden, so bildet sich Magnesiumfluorid in Form vierseitiger Nadeln von grosser Härte (Röder). Nach Feldmann (D.-Pat. 41717) wird Magnesiumchlorid mit fein gepulvertem Fluorcalcium auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine erhebliche Zersetzung des Magnesiumchlorids noch nicht eintritt. Erst gegen Ende der Umsetzung wird die Temperatur gesteigert. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht, wenn erforderlich, unter Zusatz von etwas Salzsäure, um etwas ausgeschiedene Magnesia aufzulösen, und durch Auslaugen mit Wasser wird das lösliche Chlorcalcium vom Fluormagnesium getrennt. Dasselbe kann in der Glasfabrikation verwendet werden.

Sauerstoffhaltige Salze.

Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, wird durch Auflösen von Magnesia oder Magnesiumcarbonat in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bereitet. Es bildet zerfliessliche, rhombische Prismen, die in Wasser und in Weingeist löslich sind.

Das Volumgewicht der wässrigen Lösung bei 14° ist nach Oudemans (47).

Proc. $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	Vol.-Gew.
1	1·0034	30	1·1347
5	1·0202	35	1·1649
10	1·0418	40	1·1909
15	1·0639	45	1·2176
20	1·0869	49	1·2397
25	1·1103		

Beim Erhitzen schmilzt das Magnesiumnitrat zunächst in seinem Krystallwasser, dann geht dies zusammen mit etwas Salpetersäure fort; schliesslich entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Bei vorsichtigem Erhitzen erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, die leicht im Zustande der Ueberschmelzung verharrt und dann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung fest wird. Man hat dann das Hydrat $Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$. Dies entwickelt beim Erhitzen salpetrige Dämpfe und geht in das basische Nitrat $Mg(NO_3)_2 + 7MgO$ über, welches in Wasser wenig lösliche, weisse Blättchen bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich, indem Magnesia zurückbleibt. Wenn man beim Erhitzen des neutralen Magnesiumnitrats dann inne hält, sobald Untersalpetersäure sich zu entwickeln beginnt, und die Masse in Salpetersäure, HNO_3, löst, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten grosse, sehr hygroskopische, prismatische Krystalle des Hydrats $Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$ ausscheiden [Ditte (46)].

Man hat vorgeschlagen, das Magnesiumnitrat zum Entkletten der Wolltextilfasern zu benutzen. Die holzigen Unreinigkeiten des Gewebes werden nach der Tränkung desselben mit einer Magnesiumnitratlösung bei 140° zerstört. Das Salz hat aber vor dem billigeren Chlormagnesium keinen Vorzug.

Magnesium-Ammoniumnitrat. Aus der Lösung eines Gemisches von Magnesium- und Ammoniumnitrat scheiden sich nach dem Eindampfen zarte Nadeln dieses Doppelsalzes aus. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich dann unter Erglühen. Es löst sich in 10 Thln. kaltem Wasser. Auf Zusatz von Magnesia entwickelt sich Ammoniak aus der Lösung.

Magnesium-Calciumnitrat scheidet sich beim Vermischen der concentrirten Lösungen der Einzelsalze aus.

Magnesiumnitrit entsteht nach Fischer (48) durch Kochen einer Lösung von salpetrigsaurem Silber mit Magnesia. Die entstandene Lösung enthält noch immer etwas Silber, das durch Schwefelwasserstoff entfernt werden muss. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleibt das Salz als blätterige, zerfliessliche in Alkohol unlösliche Masse zurück. J. Lang (49) giebt für das durch Wechselzersetzung zwischen Magnesiumsulfat und Bariumnitrit und Verdampfen der Lösung erhaltene Salz die Formel $Mg(NO_2)_2 + 3H_2O$. Schon bei 100° entweicht Stickoxyd aus demselben, und durch Kochen der wässrigen Lösung wird es zersetzt. Nach Hampe (50) ist das Salz $Mg(NO_2)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt und löst sich leicht in Alkohol.

Magnesiumhypochlorit, unterchlorigsaures Magnesium, $Mg(ClO)_2$. Durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem Magnesia suspendirt ist, erhält man eine Lösung, welche Magnesiumhypochlorit und Magnesiumchlorid enthält. Auch durch Zersetzung einer Chlorkalklösung mit Magnesiumsulfat ergiebt sich eine solche Lösung. Die Lösung zersetzt sich allmählich in Chlorat und Chlorid. Dieselbe kann als Bleichmittel, welches milder als Chlorkalk wirkt, verwendet werden [Bolley (51)]. Nach Lunge und Landolt (52) entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Magnesiamilch selbst bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich Chlormagnesium. Das entstandene Hypochlorit geht sehr leicht, schon durch Einwirkung der Luft, in Chlorat über, während Kalkmilch bei niedriger Temperatur mit Chlor nur ganz geringe Mengen Chlorat liefert. Dagegen ist die durch Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Chlorkalk erhaltene Bleichmagnesia viel beständiger.

Magnesiumchlorat, $Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$, wird durch Wechselzersetzung zwischen Bariumchlorat und Magnesiumsulfat erhalten oder dadurch, dass man

nine heisse concentrirte Kaliumchloratlösung in eine Lösung von Kieselfluormagnesium giesst und die betreffende Lösung, zuletzt im Vacuum, verdunstet. Das Salz bleibt dann als eine blättrige, zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Masse, die bei 40° in ihrem Krystallwasser schmilzt und bei 120° Wasser, Chlor und Sauerstoff ausgiebt [WÄCHTER (53)].

Magnesiumperchlorat, $Mg(ClO_4)_2$. Das aus Ueberchlorsäure und *Magnesia alba* dargestellte Salz krystallisirt nach SÉRULLAS in langen zerfliesslichen Nadeln, die in Alkohol löslich sind.

Magnesiumhypobromit. Wenn Brom in Wasser geleitet wird, in welchem Magnesiumoxyd vertheilt ist, so geht dieses in Lösung. Die gelbliche Flüssigkeit hat bleichende Eigenschaften.

Magnesiumbromat, $Mg(BrO_3)_2 + 6H_2O$. Die Lösung, welche durch Wechselzersetzung von Kaliumbromat und Magnesiumfluosilicat oder durch Auflösen von Magnesia in wässriger Bromsäure erhalten wird, giebt beim Eindampfen regelmässige Octaeder von obiger Zusammensetzung, die in 1·4 Thln. kaltem Wasser löslich sind und das Vol.-Gew. 2·289 haben. Sie schmelzen beim Erwärmen im Krystallwasser, welches bei 200° vollständig fortgeht. In höherer Temperatur tritt Zersetzung in Magnesia, Brom und Sauerstoff ein [TOPSOË, RAMMELSBERG (54)].

Magnesiumjodat, $Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$, durch Lösen von Magnesia in wässriger Jodsäure und Eindampfen dargestellt, bildet kleine, monokline, glänzende Krystalle, welche in 9·43 Thln. Wasser von 15° und 3·04 Thln. bei 100° löslich sind. Beim Erwärmen geht das Salz zunächst in $Mg(JO_3)_2 + H_2O$ über und verliert bei 210° sein Krystallwasser vollends [MILLON (53)].

Magnesiumperjodat. Durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in wässriger Ueberjodsäure entfallen kleine, in Wasser wenig lösliche Octaeder von Dimagnesiumperjodat, $Mg_2J_2O_9 + 12H_2O$ [LANGLOIS (56)], die bei 100° 9 Mol. Wasser verlieren. Nach RAMMELSBERG (57) enthält das Salz 15 Mol. Wasser.

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation scheidet sich das normale Monomagnesiumperjodat, $Mg(JO_4)_2 + 10H_2O$ ab, welches sehr löslich ist, und dessen Lösung sauer reagirt.

Ein Tetramagnesiumperjodat, $Mg_4J_2O_{11}$ mit 6 oder 9 Mol. H_2O entsteht, wenn man wässrige Ueberjodsäure fast ganz mit Magnesiumcarbonat sättigt, oder durch doppelte Zersetzung aus Kaliumperjodat. Diese Salze geben beim Glühen einen Rückstand von Magnesia mit etwas Jodmagnesium.

Magnesiumsulfit, $MgSO_3 + 6H_2O$, entsteht, wenn Schwefligsäuregas durch Wasser geleitet wird, in welchem *Magnesia alba* suspendirt ist, und die Lösung eingedampft wird. Die kleinen hexagonalen Krystalle sind in etwa 20 Thln. Wasser löslich, leichter in wässriger schwefliger Säure. An der Luft gehen sie allmählich in Sulfat über. Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser, vollständig erst bei 200° und wird amorph; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefligsäure und es bleibt Magnesia. Wird das Salz bei Ausschluss der Luft geglüht, so bleibt ein Rückstand von Magnesia und Magnesiumsulfat [RAMMELSBERG (53)]. Die Lösung des Magnesiumsulfits in wässriger schwefliger Säure, aus Magnesit oder Dolomit dargestellt, wird ebenso wie das entsprechende Calciumsalz und zusammen mit demselben zur Bereitung von Holzzellstoff angewendet (vergl. Bd. 2, pag. 442).

Ammonium-Magnesiumsulfit, $(NH_4)_2SO_3$, $3MgSO_3 + 18H_2O$, wird in monoklinen Krystallen aus der gemischten Lösung von schwefligsaurem Ammonium und schwefligsaurem Magnesium erhalten [RAMMELSBERG (59)]. Ein Salz, $(NH_4)_2SO_3$, $MgSO_3 + 12H_2O$, entsteht, wenn man in der Kälte Magnesia in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak auflöst. In der Wärme wird das Ammoniak durch die Magnesia ausgetrieben.

Magnesiumthiosulfat, $MgS_2O_3 + 6H_2O$. Lösungen dieses Salzes entstehen, wenn eine Lösung von Magnesiumsulfid mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung behandelt wird, oder wenn man eine Lösung von schwefligsaurem

Magnesium in schwefliger Säure mit Schwefelblumen kocht, oder durch doppelte Zersetzung von Magnesiumsulfat mit Bariumthiosulfat. Durch Verdunsten bei niedriger Temperatur liefert die Lösung kleine, rechtwinklige Prismen von obiger Zusammensetzung. Dieselben sind an der Luft beständig, verlieren bei 170° die Hälfte ihres Krystallwassers und entwickeln bei höherer Temperatur Schwefel und schweflige Säure, während ein Rückstand von Magnesia und schwefelsaurem Magnesium bleibt [HERSCHEL, RAMMELSBERG (60)].

Kalium-Magnesiumthiosulfat, $K_2S_2O_3 \cdot MgS_2O_3 + 6H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung gleicher Moleküle Magnesiumthiosulfat und Kaliumthiosulfat Die Krystalle, dem regulären System angehörend, sind hygroskopisch und sehr leicht löslich [KESSLER, RAMMELSBERG (61)].

Ammonium-Magnesiumthiosulfat, $(NH_4)_2S_2O_3 \cdot MgS_2O_3 + 6H_2O$. Das dem vorigen analoge Ammoniumdoppelsalz entsteht, wenn die Lösung von Ammonium-Magnesiumsulfat mit Strontiumthiosulfat zersetzt und unter 0° zur Krystallisation gebracht wird. Die Krystalle sind zerfliesslich; ihre Lösung trübt sich beim Erwärmen [KESSLER (62), RAMMELSBERG (61)].

Magnesiumdithionat, unterschwefelsaures Magnesium, $MgS_2O_6 + 6H_2O$, durch Wechselzersetzung von Magnesiumsulfat und Bariumdithionat erhalten, bildet trikline, luftbeständige Krystalle vom Vol.-Gew. 1·666 [TOPSOË (63)], welche sich in 0·85 Thln. kaltem Wasser lösen, beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen und dann einen Rückstand von Sulfat geben [HEEREN (64)].

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$. Dies Salz kommt in dem Meerwasser und in den meisten Salzquellen vor. In einigen Mineralquellen, die demselben eine charakteristische purgative Wirkung verdanken, ist es in beträchtlicher Menge enthalten, z. B. in dem von Epsom in England und Seidlitz in Böhmen. Es wird deshalb auch wohl *Epsom salt*, Seidlitzer Salz genannt. Als Mineral kommt Magnesiumsulfat an verschiedenen Orten Spaniens, besonders Calutayud und zu Fitou im Departement Aude als fasrige, im Gips eingebettete Masse vor. Das Magnesiumsulfat von Fitou hat die Zusammensetzung $MgSO_4 + 6H_2O$.

In grosser Menge findet sich das Magnesiumsulfat als Kieserit, $MgSO_4 + 2H_2O$, in den Abraumsalzen des Stassfurter Salzstocks und meist innig gemischt mit denselben. Dies Mineral ist grauweiss, amorph und etwas durchscheinend.

Im Grossen wird das Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$, das sogen. Bittersalz, durch Auflösen von Magnesia oder Behandlung von Dolomit (Calcium-Magnesiumcarbonat) mit Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation bereitet.

Das Magnesiumsulfat ist farblos, hat einen zugleich salzigen und bitteren Geschmack, ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Die Volumgewichte der wässrigen Lösungen sind nach GERLACH bei 15°:

Vol.-Gew.	Proc. $MgSO_4$	Proc. $MgSO_4 + 7H_2O$
1·02062	2	4·097
1·04123	4	8·195
1·06229	6	12·292
1·08379	8	16·390
1·10529	10	20·487
1·12806	12	24·585
1·15083	14	28·682
1·17420	16	32·780
1·19816	18	36·877

Vol.-Gew.	Proc. $MgSO_4$	Proc. $MgSO_4 + 7H_2O$
1·22212	20	40·975
1·24718	22	45·072
1·27225	24	49·170
1·28802	(ges.) 25·25	51·726

Das Magnesiumsulfat krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser.

Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende Salz hat die Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$. Es bildet durchsichtige, rhombische Prismen oder Nadeln. Aus einer übersättigten Lösung scheidet es sich in Form hexagonaler Tafeln aus, welche löslicher als die andere Form sind. Auch im monoklinen System kann es krystallisiren, wenn es von Ferrosulfat begleitet ist. Das Salz ist also trimorph [Marignac (65)].

Eine gesättigte Magnesiumsulfatlösung, welche bei 0° krystallisirt, giebt Eis und Krystalle $MgSO_4 + 12H_2O$. Von dem Krystallwasser entweichen 5 Mol. schon bei geringer Temperaturerhöhung.

Findet die Krystallisation in der Wärme statt, so enthält das monoklinisch krystallisirende Salz 6 Mol. H_2O. Dies Salz entsteht auch durch vorsichtiges Erwärmen des gewöhnlichen Sulfats.

Ein Salz $4MgSO_4 + 7H_2O$ wird erhalten, wenn man das gewöhnliche Sulfat mit $7H_2O$ bei 100° dem Vacuum aussetzt. An der Luft nimmt dies Salz Wasser auf und bildet die beiden Hydrate $4MgSO_4 + 9H_2O$ und $2MgSO_4 + 5H_2O$ [Jaquelain (66)].

Das Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$ verändert sich in trockener Luft nicht. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst im Krystallwasser, es enthält bei 132° noch 1 Mol. Wasser, welches bei 210° fortgeht. In Weissgluth zersetzt es sich völlig.

Das Magnesiumsulfat setzt sich mit Chlornatrium bei niedriger Temperatur um in Natriumsulfat, welches auskrystallisirt, und Magnesiumchlorid. Von dieser Reaction wird eine wichtige Anwendung in der Verarbeitung der Kochsalzmutterlaugen, besonders derjenigen der Meerwasserindustrie, gemacht. Das Bittersalz wird in Dosen von 5 bis 20 Grm. in Wasser gelöst als Purgirmittel gebraucht.

Der Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, bildet einen wichtigen Bestandtheil der Salzlager von Stassfurt und Hallstadt. Man erhält denselben im Grossen bei Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze, indem der nach Auslaugen der Salze mit Wasser oder Chlormagnesiumlösung bleibende Rückstand auf einem System von Sieben mit fliessendem Wasser behandelt wird. Das vorhandene Kochsalz wird theils gelöst, theils bleibt es neben Anhydrid und anderen unlöslichen Stoffen in grösseren Stücken auf den Sieben zurück. Der Kieserit zerfällt in ein feines Mehl, welches durch die Siebmaschen geht und von dem fliessenden Wasser in Bassins geführt wird, wo sich zunächst etwas Anhydrid, dann reiner Kieserit absetzt. Der Kieseritbrei wird in Form von Blöcken gebracht, welche alsbald zu cementartigen Massen erhärten, indem ein Theil Kieserit Wasser aufnimmt und zu Bittersalz wird, welches verkittend wirkt. Diese Kieseritsteine bilden das Material zur Herstellung von Bittersalz, welches in grossen Mengen zur Appretur von Baumwollgeweben benutzt wird, sowie durch Umsetzung mit Chlorkalium zur Darstellung von Kaliumsulfat. Der natürliche Kieserit bildet weissgraue, durchscheinende Massen von 2·569 Vol.-Gew. (Tschermak), welche durch etwas Kochsalz zusammengehalten werden und nach dessen Auswaschen zu Mehl zerfallen. Selten kommen monoklinische Krystalle vor. Der Kieserit löst sich schwer in kaltem Wasser, in siedendem leicht zu Bittersalz.

Magnesiumbisulfat. Trocknes Magnesiumsulfat löst sich in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure. Aus der Lösung in heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten das Salz $MgH_2(SO_4)_2$ in hexagonalen Tafeln, die zerfliesslich sind [SCHIFF (67)]. Nach SCHULTZ krystallisirt ein saures Salz von dieser Zusammensetzung nur aus Schwefelsäure von 1·7 Vol.-Gew. und zwar in prismatischen Krystallen; aus concentrirter Schwefelsäure dagegen das Salz $MgSO_4 \cdot 3H_2SO_4$.

Kalium-Magnesiumsulfat, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, scheidet sich aus den Mutterlaugen der Meerwasserindustrie und vieler Salzsoolen ab. Es findet sich im Stassfurter Salzlager als Schönit und in vulkanischen Produkten als Pikromerit. Der Schönit krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen vom Vol.-Gew. 2·053, geschmolzen 2·74 [SCHRÖDER (68)]. Das Doppelsalz bildet sich auch durch Lösen molekularer Mengen beider Sulfate und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Es ist leicht löslich in Wasser, nach TOBLER (69) lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 14·1 Thle., bei 10° 19·6 Thle., bei 30° 30·4 Thle., bei 45° 40·5 Thle., bei 60° 50·2 Thle., bei 75° 59·8 Thle. Der Schönit ist ein werthvolles Rohmaterial zur Gewinnung von Kaliumsulfat oder auch Kalialaun; er wird auch direkt als Düngemittel angewendet.

Ammonium-Magnesiumsulfat, $MgSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, wird aus einer Lösung von Bittersalz und Ammoniumsulfat erhalten. Dies Salz bildet den Cerbolit, welcher aus den toskanischen Borsäurequellen krystallisirt [POPP (70)]. Es ist mit dem Kaliumdoppelsalze isomorph. Vol.-Gew. 1·72. Nach TOBLER lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 9 Thle., bei 15° 15·7 Thle., bei 30° 19·1 Thle., bei 55° 31·9 Thle., bei 75° 45·3 Thle. Die Löslichkeit ist geringer als die der zusammensetzenden Salze. Bei 132° verliert das Salz sein Krystallwasser.

Calcium-Magnesiumsulfat. Ein Brei von 2 Mol. Kieserit, 1 Mol. Kalkhydrat und Wasser erstarrt nach GRÜNEBERG (71) unter Wärmeentwickelung zu der Verbindung $CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgO$. Wenn dies Produkt geglüht, dann gepulvert und wieder mit Wasser angerührt wird, so erhärtet dasselbe schnell zu einer marmorähnlichen, harten Masse.

Aluminium-Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$, krystallisirt aus der mit Schwefelsäure versetzten, gemischten Lösung beider Salze in langen Nadeln. Ein ähnliches Doppelsalz, in welchem die Magnesia theilweise durch Manganoxydul und Eisenoxydul vertreten ist, und welches 25 Mol. Krystallwasser enthält, ist der in Südafrika vorkommende Faseralaun. Der Pickeringit hat nach STROMAYER 22 Mol. Wasser; das Pikraluminit die Zusammensetzung $2MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 28H_2O$. Ein Doppelsalz, $3MgSO_4Al_2(SO_4)_3 + 36H_2O$, scheidet sich nach KLAUER aus den sauren gemischten Lösungen beider Salze in warzenförmig gruppirten Krystallen aus.

Kalium-Calcium-Magnesiumsulfat, $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 + 2H_2O$, bildet das Stassfurter Mineral Polyhalit [REICHARDT (72)]. Dasselbe kommt als weisse bis graue, körnige Masse vor. Grössere Krystalle, dem monoklinischen System angehörend, werden in Hallstadt gefunden. Vol.-Gew. 2·7 bis 2·8; Härte 3·5. Bei der Behandlung des Polyhalits mit Wasser löst sich zunächst wesentlich Magnesium- und Kaliumsulfat, während Gips zurückbleibt.

Ein Stassfurter Salz von der Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot 4CaSO_4 \cdot MgSO_4 + 2H_2O$ ist der Krugit [PRECHT (73)]. Vol.-Gew. 2·801; Härte 3·5. Mit heissem Wasser behandelt, gehen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat in Lösung. Bei An-

wendung von wenig kaltem Wasser wird zunächst nur Magnesiumsulfat gelöst und es bleibt Gips und Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 + 2H_2SO_4$).

Magnesiumsulfat-Kaliumchlorid, $MgSO_4 \cdot KCl + 3H_2O$, bildet das in grosser Menge im Stassfurter Salzlager vorkommende Mineral Kainit. Derselben Zusammensetzung entspricht auch die früher allgemein angenommene Formel $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 + 6H_2O$. Das Verhalten des Salzes spricht aber mehr für die erstere Formel. Auch im Salzlager von Kalusz in Galizien kommt das Mineral vor. Es bildet gewöhnlich graue und gelbliche, derbe Massen von feinkörnigem Bruch, die stark mit Steinsalz durchsetzt sind. Selten kommen farblose Krystalle vor, die dem monoklinen System angehören. Vol.-Gew. 2·134 bis 2·147 (Reichardt); Härte 2·5. Bei Berührung mit Wasser oder Weingeist wird aus dem Kainit Schönit abgeschieden. Beim Glühen geht mehr als die Hälfte des vorhandenen Chlors als Salzsäure fort.

Der Kainit ist ein wirksames Düngesalz, welches besonders für die Zuckerrübencultur von Wichtigkeit ist. In neuerer Zeit wird der Kainit auf Schönit und Kaliumsulfat verarbeitet. Die in grosser Anzahl zu diesem Zweck ausgearbeiteten und patentirten Methoden beruhen meistens auf der Anwendung geeigneter Lösemittel, wobei die Beseitigung des vorhandenen Chlornatriums viele Schwierigkeiten verursacht (vergl. Pfeiffer, Handbuch der Kali-Industrie. Braunschweig 1887). Angedeutet seien nur drei Verfahren, die thatsächlich in Ausübung sind. Dupré und Hake (D.-Pat. 6053) behandeln den fein gemahlenen Kainit mit kalt gesättigter Bittersalzlösung. Dabei bleiben $\frac{2}{3}$ des Kaliumgehaltes in Form von Schönit zurück; $\frac{1}{3}$ geht neben Steinsalz in Lösung. Nach dem Verfahren von Borsche und Brünges (D.-Pat. 10701, 10642, 12875) wird Kainit mit einer kalt gesättigten Kainitlösung bei einer Temperatur von 80° extrahirt. Die Lösung giebt beim Erkalten eine Krystallisation von Schönit. Aus dem Rückstand wird durch 30° warmes Wasser die gesättigte Löseflüssigkeit dargestellt. Nach Precht (D.-Pat. 10637 und 13421) wird das Salz unter einem Druck von 2 bis 4 Atmosphären mit Chlorkaliumlösung oder Wasser erhitzt, wobei ein Doppelsalz, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + H_2O$, zurückbleibt, während Kaliumsulfat, bezw. Chlorkalium und Chlormagnesium in Lösung gehen. Aus der heissen wässrigen Lösung des ersteren krystallisirt Schönit aus, indem der Ueberschuss von Magnesiumsulfat gelöst bleibt.

Magnesiumselenit. Das neutrale Salz $MgSeO_3 + 3H_2O$ entsteht durch Lösen von Magnesiumcarbonat in wässriger seleniger Säure. Es ist wenig löslich in Wasser, krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln. Beim Glühen schmilzt es nicht, sondern nimmt ein emailartiges Aussehen an; es greift dabei das Glas an. Nach Angabe Nilson's entsteht durch Umsetzung von Chlormagnesium und selenigsaurem Alkali das Salz $MgSe_2O_3 + 6H_2O$, während nach der Beobachtung von Hilger und von Gerichten (74) aus einem Gemenge von Chlormagnesium, Salmiak und Ammoniak durch selenigsaures Alkali das Salz $MgSeO_3 + 7H_2O$ gefällt wird.

Durch Lösen des neutralen Salzes in seleniger Säure und Entfernung der überschüssigen Säure durch Alkohol erhält man nach Berzelius eine weiche, nicht krystallisirbare Masse von $MgSeO_3$, SeO_2. Aus der stark concentrirten Lösung von Magnesiumselenit in 1 Mol. seleniger Säure und Wasser entfallen sechsseitige Pyramiden von $MgH_2(SeO_3)_2 + 3H_2O$. Bei Anwendung von mehr seleniger Säure erhält man die sauren Salze $MgH_2Se_3O_8$ und $MgH_4Se_2O_8 + 3H_2O$ (Nilson).

Magnesiumseleniat, $MgSeO_4 + 6H_2O$, entfällt aus der concentrirten wässrigen Lösung bei Temperaturen oberhalb 6° in luftbeständigen, monoklinen Krystallen vom Vol.-Gew. 1·928 (Topsöe), welche mit dem Sulfat isomorph sind. Bei 4° krystallisiren zerfliessliche Prismen mit höherem Wassergehalt ($7H_2O$).

Kalium-Magnesiumseleniat, $K_2SeO_4 . MgSeO_4 + 6H_2O$ bildet farblose, monokline Krystalle vom Vol.-Gew. 2·336 (Topsöe), die in Wasser leicht löslich sind.

Das Ammonium-Magnesiumseleniat, $(NH_4)_2SeO_4, MgSeO_4 + 6H_2O$, ist dem vorigen Salz isomorph und hat das Vol.-Gew. 2·035.

Ein Kaliumseleniat-Magnesiumsulfat, $K_2SeO_4, MgSO_4$, beschreibt von Gerichten (75).

Magnesiumtellurit, $MgTeO_3$, bildet, durch Umsetzung der concentrirten Lösungen von Natriumtellurit und einem Magnesiumsalz dargestellt, eine weisse, flockige Masse, welche in Wasser löslich ist. Die Lösung trübt sich an der Luft, indem sich Magnesiumcarbonat und vierfach saures Tellurit bildet (Berzelius).

Magnesiumtellurat, $MgTeO_4$, ist ein weisses, flockiges Salz, welches in Wasser löslicher ist als die übrigen Erdalkalitellurate. Ein saures Salz, $MgTeO_4, TeO_3$, wird durch doppelte Zersetzung mit dem entsprechenden Natriumsalz gebildet. Es ist noch löslicher, als das neutrale Salz (Berzelius).

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$. Dasselbe kommt in der Natur krystallisirt und amorph vor als Magnesit (Giobertit). Das in Rhomboëdern krystallisirte Mineral ist selten; es kommt in Snarum, Norwegen, in Traversella, Piemont, im Serpentin und Talkschiefer vor, in Gannhof, Sachsen, im Melaphyr, bei Salzburg im Gips. Die derbe Form bildet Lager und Schichten im Gneiss, Grauwacke, Serpentin, in Oesterreich, Tirol, Schlesien, Griechenland u. s. w. Der Magnesit enthält immer etwas Eisen- und Manganoxydul, häufig auch Kieselsäure. G. Rose (76) hat das neutrale Carbonat in der Form des Arragonits neben *Magnesia alba* erhalten, als er die Lösung des Magnesiumbicarbonats im Kohlensäurestrome in der Hitze zur Trockne brachte. Kleine, rhomboëdrische Krystalle werden nach Sénarmont (77) erhalten, wenn man dieselbe Lösung in einem widerstandsfähigen Gefäss, dessen poröser Stopfen der Kohlensäure nur langsam das Entweichen gestattet, auf 155° erhitzt, ferner wenn Natriumcarbonat mit Magnesiumsulfat in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 175° erhitzt wird. Marignac hat das Carbonat durch Zersetzen von kohlensaurem Calcium mit Magnesiumchlorid dargestellt.

Der Magnesit hat das Vol.-Gew. 3·056. Gepulvert und mit Wasser befeuchtet zeigt er, ebenso wie das künstlich dargestellte Carbonat, alkalische Reaction. Das Magnesiumcarbonat entlässt beim Kochen mit Wasser etwas Kohlensäure [H. Rose (78)]. Zwischen 200 und 300° geht die Hauptmenge Kohlensäure fort, aber selbst nach heftigstem Glühen wird die Magnesia nicht völlig kohlensäurefrei.

Das Magnesiumcarbonat ist in Wasser sehr wenig löslich. Die Löslichkeit wird aber durch Anwesenheit gewisser anderer Stoffe erhöht. Die Lösung von 60 Grm. Magnesiumsulfat in 1 Liter löst 5 Grm. Magnesiumcarbonat auf; die Lösung wird beim Erhitzen trübe, beim Erkalten wieder klar. Leicht löst sich das Magnesiumcarbonat, und ebenso die basischen Carbonate, in kohlensäurereichem Wasser, umsomehr, je stärker der Druck ist. Bei 1 Atmosphäre Druck lösen 761 Thle. Kohlensäure-Wasser 1 Thl. Carbonat, bei 6 Atmosphären genügen 76 Thle. [Wagner (79)]. Die Lösung zeigt alkalische Reaction und bitteren Geschmack. Wenn die Kohlensäure langsam entweicht, so scheiden sich schöne hexagonale Krystalle von $MgCO_3 + 3H_2O$ aus, die an der Luft beständig sind und auch durch siedendes Wasser nicht angegriffen werden. Das Magnesiumcarbonat löst sich in den Lösungen der borsauren Alkalien, scheidet sich beim Erwärmen der Lösungen aus und geht in der Kälte wieder in Lösung [Wittstein (80)].

Das Hydrat $MgCO_3 + H_2O$ entsteht als feinkörniger Niederschlag beim Er-

wärmen der Lösungen von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser oder Magnesiumsulfatlösung, wenn die Temperatur nicht bis zur Kohlensäure-Entwickelung gesteigert wird (NÖRGAARD).

$MgCO_3 + 2H_2O$ bildet wesentlich den amorphen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssiger Magnesiumsulfatlösung durch Natriumcarbonat hervorgebracht wird (NÖRGAARD). Das Salz geht leicht hauptsächlich in das folgende Hydrat, sowie in dasjenige mit $5H_2O$ über.

$MgCO_3 + 3H_2O$ scheidet sich aus der Lösung von Magnesiumcarbonat in wässriger Kohlensäure aus, wenn diese an der Luft verdunstet (BERZELIUS), oder beim Erwärmen auf 50° (FRITZSCHE), ferner aus den gemischten Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumbicarbonat oder -sesquicarbonat [FOURCROY, BOUSSINGNAULT (81)]. Das Hydrat bildet glänzende, rhombische Nadeln. Es verliert bei 100° Wasser und Kohlensäure, ist aber bei 300° noch nicht gänzlich frei von beiden Bestandtheilen (H. ROSE). Beim Kochen mit Wasser entweicht Kohlensäure.

$MgCO_3 + 4H_2O$ scheidet sich zusammen mit dem vorigen Salz aus der Lösung von Magnesiumcarbonat in Kohlensäurewasser aus; es bildet schöne, glänzende, prismatische Krystalle des monoklinischen Systems, die an der Luft verwittern.

$MgCO_3 + 5H_2O$ scheidet sich aus der kohlensauren Magnesiumcarbonatlösung neben dem dreifach gewässerten Salz in um so grösserer Menge aus, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Es bildet durchsichtige, tafelförmige Krystalle, die an der Luft 2 Mol. Wasser verlieren und bei 75° Kohlensäure entwickeln. Siedendes Wasser verwandelt das Salz in ein lockeres Pulver von der Zusammensetzung $5MgO, 4CO_2 + 5H_2O$. Nach NÖRGUARD ist das Salz dimorph und kann in Form von Tafeln und von Säulen erhalten werden.

Das Magnesiumcarbonat in Form von Magnesit findet eine bedeutende technische Anwendung. Es dient zur Darstellung von Kohlensäure und Magnesiumsulfat, zur Fabrikation von feuerfesten, basischen Steinen und als Mittel zum Weichmachen von Wasser.

Trimagnesiumbicarbonat, $3MgO \cdot 2CO_2 + 3H_2O$. Dies Salz wird gebildet, wenn Bittersalzlösung durch einen grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat gefällt wird, worauf der Niederschlag so lange gekocht wird, bis er feinkörnig wird, und sodann ausgewaschen und noch mit reinem siedendem Wasser erhitzt wird [FRITZSCHE (82)].

Tetramagnesiumtricarbonat, $4MgO \cdot 3CO_2 + 4H_2O$. Dies Salz ist im Wesentlichen die *Magnesia alba* des Handels. Es kommt auch in der Natur vor als Hydromagnesit in monoklinen Nadeln und fasrigen Aggregaten von der Härte 3·5 und Vol.-Gew. 2·14—2·18, besonders in Hoboken, New Jersey. Man bereitet die *Magnesia alba* durch Kochen einer Magnesiumsalzlösung mit einem geringen Ueberschuss von Alkalicarbonat, wobei sich Kohlensäure entwickelt, und alle Magnesia als basisches Salz gefällt wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und gemahlen.

Bei Anwendung gleicher Molekule Magnesiumsulfat und Natriumcarbonat, ohne zu erwärmen, bleibt viel Magnesia als Bicarbonat in Lösung, und der Niederschlag hat die Zusammensetzung $5MgO \cdot 4CO_2 + 10H_2O$. Wird derselbe mit kohlensäurefreiem siedendem Wasser behandelt, so verliert er 5 Mol. Wasser, und bei fortgesetztem Kochen geht er endlich in $4MgO \cdot 3CO_2 + 4H_2O$ über. In Folge dessen hat die *Magnesia alba* selten die letztere Zusammensetzung, sondern enthält je nach der Dauer des Kochens mehr oder weniger grosse Mengen des

Pentamagnesiumtetracarbonats mit verschiedenem Wassergehalt. Im Allgemeinen entspricht die Zusammensetzung der *Magnesia alba* des Handels der Formel $5MgO \cdot 4CO_2 + 5H_2O$.

Zur technischen Darstellung dieses Salzes benutzt man die Magnesiumsulfat haltigen Mutterlaugen gewisser Mineralwässer und der Meerwasserindustrie. Nach dem Verfahren von FINDEISEN (83) wird Dolomit so weit geglüht, dass nur das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure entlässt, worauf die Masse mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelt wird. Es geht dann zunächst nur die Magnesia als Bicarbonat in Lösung, aus welcher durch Zusatz von *Magnesia usta* das basische Salz in dichter Form gefällt wird. Nach PATTINSON's (84) Verfahren wird die in gleicher Weise und unter Druck von 5 bis 6 Atmosphären aus Dolomit gewonnene Magnesiumbicarbonatlösung durch Einleiten von Dampf zum Sieden gebracht, wobei die *Magnesia alba* besonders locker und leicht erhalten wird.

Die *Magnesia alba* kommt in Form weisser, leicht zerreiblicher Stücke oder als amorphes, weisses Pulver im Handel vor. Sie löst sich nach FYFE in 2500 Thln. Wasser von 18° und 9000 Thln. siedendem Wasser, nach KREMERS (85) in 5071 Thln. Wasser von 15°. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen erhöht die Löslichkeit. Man kann deshalb das basische Carbonat aus Magnesiumsalzlösungen mittelst kohlensauren Ammoniaks nicht ausfällen, und Ammoniaksalze verhindern in der Kälte auch die Fällung durch Alkalicarbonat.

Kalium-Magnesiumcarbonat. Wenn Magnesiumchloridlösung mit überschüssigem Kaliumbicarbonat digerirt wird, so scheiden sich allmählich Krystalle des triklinoëdrischen Systems aus, deren Zusammensetzung $K_2CO_3 \cdot 2MgCO_3 + 9H_2O$ oder $KHCO_3 \cdot MgCO_3 + 4H_2O$ ist. Dieselben lösen sich in Wasser. Beim Erhitzen werden dieselben undurchsichtig, verlieren Kohlensäure und werden schliesslich zu einem Gemisch von Magnesia und Kaliumcarbonat.

Wenn man in obigem Verfahren das Kaliumbicarbonat durch Sesquicarbonat ersetzt oder die vorige Mischung längere Zeit bei einer Temperatur von 60—70° erhält, so bildet sich Doppelcarbonat, $MgCO_3 \cdot K_2CO_3 + 4H_2O$, in Form kleiner, rhombischer Prismen, die durch Wasser rasch zersetzt werden [DEVILLE (86)].

Ammonium-Magnesiumcarbonat. Aus einem kalten wässrigen Gemisch von einem Magnesiumsalz und Ammoniumsesquicarbonat (käuflichem kohlensauren Ammoniak) oder aus der Lösung von Magnesia in letzterem scheiden sich durchsichtige Rhomboëder von der Formel $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$ aus. An der Luft entwickeln sie Ammoniak. Durch kaltes Wasser werden sie milchweiss, und siedendes Wasser erzeugt damit *Magnesia alba*. Als Pulver in viel Wasser eingetragen, löst das Salz sich reichlich; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. In kohlensaurem Ammoniak ist es unlöslich [FAVRE (87)].

Wenn man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit überschüssigem Ammoniumsesquicarbonat versetzt, so bilden sich bei sehr niedriger Temperatur weisse, glimmerartige Krystalle und ein körniges Pulver. Jene haben nach FAVRE die Zusammensetzung $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 5H_2O$, nach DEVILLE (88) $2MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot CO_2 + 12H_2O$; das Pulver ist nach FAVRE $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, nach DEVILLE aus $2MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot CO_2 + 9H_2O$ zusammengesetzt.

Calcium-Magnesiumcarbonat, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, kommt mineralisch als Dolomit in grosser Menge vor. Der Dolomit krystallisirt ähnlich wie der Kalkspath in einer grossen Anzahl verschiedener Formen, die sich von einem Rhomboëder mit dem Winkel 106·15° ableiten; die Härte ist 3·5—4, das Vol.-Gew. 2·8

bis 2·9. Der Dolomit findet sich ferner in körnigen Krystallaggregaten und in derben Massen, häufig zusammen mit kohlensaurem Kalk und meistens mit etwas Quarzsand, Thon, Eisenoxydul und Manganoxydul. Künstlich werden Dolomitkrystalle erhalten durch Glühen von wasserfreiem Chlormagnesium mit Kalkstein im verschlossenen Flintenlauf [DUROCHER 89)], sowie durch Erhitzen von Kalkspathpulver mit krystallisirtem Magnesiumsulfat im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° [MORLOT (90)].

Beim Erhitzen des Dolomits entweicht zuerst die Kohlensäure des Magnesiumcarbonats, dann die des Calciumcarbonats [FINDEISEN (83)]. Bis auf 400° erhitzter Dolomit hat hydraulische Eigenschaften, erhärtet unter Wasser wie Cement; auf Rothgluth erhitzter Dolomit zerfällt mit Wasser [DEVILLE (91). In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich das Doppelcarbonat etwas, 0·31 Grm. in 1 Liter bei 18° [COSSA (92)]; bei Anwendung von Druck löst sich das Magnesiumcarbonat des Dolomits leichter als das Calciumcarbonat.

Der Dolomit kann häufig wie Magnesit verwendet werden, besonders zur Herstellung feuerfester, basischer Ziegel. Einige mit Thon durchsetzte Dolomitarten dienen zur Fabrikation von hydraulischem Kalk und Romancement.

Ein Doppelcarbonat $MgCO_2 \cdot CaCO_3 + 5H_2O$ entsteht durch Fällen einer Lösung gleicher Moleküle Chlormagnesium und Chlorcalcium mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss. Nach längerem Stehen in der Flüssigkeit wird der Niederschlag zu durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, die an der Luft trüber werden. Fällt man die Lösung mit einer ungenügenden Menge Soda, so bilden sich prismatische Krystalle von $10CaCO_3 \cdot 7MgCO_3 + 21H_2O$ [ST. HUNT (93)].

Magnesiumhypophosphit, $Mg(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$, entsteht nach H. ROSE durch Kochen von Magnesiumoxalat mit einer Lösung von unterphosphorigsaurem Calcium. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz in regelmässigen, harten Oktaëdern, die an der Luft verwittern und sehr löslich in Wasser sind. Beim Glühen des entwässerten Salzes im Wasserstoffstrom entwickelt sich Phosphorwasserstoff, und es bleibt ein Gemenge von Magnesiumpyrophosphat, -metaphosphat und Phosphor [RAMMELSBERG (94)].

Magnesiumphosphit, $MgHPO_3$, wird durch Auflösen von Magnesia in phosphoriger Säure dargestellt. Das Salz löst sich in 400 Thln. Wasser. Durch Verdampfen der Lösung scheiden sich Krystallrinden desselben aus. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Lichtentwickelung, Abscheidung von Phosphor und Bildung von Magnesiumphosphat.

Es bildet mit phosphorigsaurem Ammoniak ein krystallisirtes, in Wasser wenig lösliches Doppelsalz.

Magnesiumhypophosphat. Eine Lösung von Magnesiumsulfat wird durch neutrales unterphosphorsaures Natrium oder durch wässrige Unterphosphorsäure nach Zusatz von Ammoniak gefällt [SALZER (95)].

Magnesiumphosphate. Man kennt drei Magnesiumsalze der Orthophosphorsäure H_3PO_4.

Das neutrale Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2 + 7H_2O$, wird als weisser Niederschlag mittelst des tertiären Natriumphosphats Na_3PO_4 aus Magnesiumsalzlösungen gefällt. Das frisch gefällte Salz löst sich in 5000 Thln. Wasser; die Gegenwart von Alkalisalzen vermehrt die Löslichkeit. Dies Salz begleitet in geringer Menge das neutrale Calciumphosphat in den Knochen, im Guano, in den Samen der Gramineen und in manchen Blasensteinen. Auch bei der Stahlbereitung nach dem basischen Process wird das Phosphat gebildet. In Verbindung mit Fluormagnesium bildet es das seltene Mineral Wagnerit oder Pleuroklas, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot Mg(Fl, Cl)_2$. Dasselbe bildet monokline Krystalle vom Vol.-Gew. 3·12. Das Mineral kann künstlich durch Glühen eines Gemisches von

132 Thln. Ammoniumphosphat mit 30 Thln. Fluormagnesium und überschüssigem Chlormagnesium dargestellt werden.

Das Monomagnesiumphosphat, $MgHPO_4 + 7H_2O$, wird als weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, erhalten; ferner wenn eine Lösung von Phosphorsäure tropfenweise in eine Lösung von Magnesiumacetat gegossen wird. Das Salz verwittert an der Luft und verliert bei 100° 4 Mol. Wasser. Bei höherer Temperatur geht das Salz in Pyrophosphat über. Wenn man Magnesiumcarbonat im Ueberschuss längere Zeit mit Phosphorsäure digeriren lässt, so erhält man aus der Lösung Krystalle von $MgHPO_4 + 9H_2O$. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation liefert noch kleine, glänzende Krystalle von $MgHPO_4 + 3H_2O$ [DEBRAY (96)].

Das Monomagnesiumphosphat ist leicht löslich in Säuren, wenig löslich in Wasser. Ein Theil bedarf 322 Thle. kalten Wassers, um sich zu lösen. Die Lösung wird bei 50° trübe, und beim Sieden zersetzt sich das Salz in neutrales, sich ausscheidendes und lösliches saures Phosphat.

$$4MgHPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + MgH_4(PO_4)_2.$$

Nach SCHAFFNER (47) findet Zersetzung in neutrales Phosphat und Phosphorsäure statt:

$$3MgHPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + H_3PO_4.$$

Ammonium-Magnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$. Dies Doppelsalz entsteht, wenn man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Ammoniumphosphat und Ammoniak oder mit einem löslichen Phosphat unter Zusatz von Ammoniak und einem Ammoniaksalz behandelt. Die Fällung ist vollständig, wenn Phosphat und Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sind; sie wird durch Rühren der Flüssigkeit erleichtert und erscheint in sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit. Das Salz bildet kleine, durchsichtige, rhombische Krystalle.

Kalium-Magnesiumorthophosphat, $MgKPO_4$. Dies Doppelsalz bildet sich beim Glühen von phosphorsaurem Magnesium mit Kaliumcarbonat. Beim Auswaschen der Masse mit ammoniakalischem Wasser tritt aber theilweise Zersetzung unter Bildung von $MgHPO_4$ ein [H. ROSE (98)]. Das wasserhaltige Doppelphosphat $MgKPO_4 + 6H_2O$ entsteht, wenn gebrannte Magnesia in einer Lösung von saurem Kaliumphosphat bis zur Neutralisation gelöst wird. Nach einigen Tagen krystallisirt das Salz in kleinen, rhombischen Nadeln aus. Dieselben verlieren bei 100° 5 Mol. Wasser, den Rest beim Glühen [SCHROEDER und VIOLET (99)].

Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7 + 3H_2O$, entsteht beim Glühen des Magnesiumorthophosphats, $MgHPO_4$, oder des Ammonium-Magnesiumorthophosphats; ferner durch Fällung einer Magnesiumsulfatlösung mit pyrophosphorsaurem Natrium nach Zusatz von kohlensaurem Ammoniak [H. ROSE (100), WACH (101)]. Nach PAVESI und ROTONDI (102) nimmt das Salz aus Ammoniaklösungen kein Ammoniak auf. Das gefällte Salz ist anfangs amorph, wird dann allmählich auch unter der Fällungsflüssigkeit mikrokrystallinisch [POPP (103)]. Das durch Glühen erhaltene Salz ist eine weisse, poröse Masse, die beim Schmelzen mit Soda in Orthophosphat übergeht. Das wasserhaltige Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird beim Glühen amorph. Das Pyrophosphat ist in Salzsäure und Salpetersäure löslich; aus dieser Lösung wird durch Erhitzen mit Ammoniak die Magnesia nur zum Theil als Ammonium-Magnesiumorthophosphat ausgefällt.

Magnesiummetaphosphat, $Mg(PO_3)_2$, scheidet sich beim Erhitzen von Magnesiumcarbonat mit überschüssiger Phosphorsäure auf 316° aus. Weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver [MADDRELL (104)]. Aus einer Lösung von Ammoniummetaphosphat scheiden sich auf Zusatz von Chlormagnesium und etwas Alkohol Krystalle von $2Mg(PO_3)_2 + 9H_2O$ aus, welche 2 Mol. Wasser bei 100°, den Rest beim Glühen ausgeben [FLEITMANN (105)]. In ähnlicher Weise ist noch das Salz $Mg(PO_3)_2 + 4H_2O$ dargestellt worden.

Magnesiumdimetaphosphat, $2MgP_2O_6 + 9H_2O$ (FLEITMANN), -Trimetaphosphat, $Mg_3(P_3O_9)_2 + 12H_2O$ (LINDBOM), -Tetrametaphosphat, $Mg_2P_4O_{12}$ [FLEITMANN und HENNEBERG (106)], entstehen durch Wechselzersetzung der entsprechenden Ammonium- oder Natriumsalze mit Magnesiumsulfat.

Magnesiumarsenit, $MgHAsO_3$, wird als weisses Pulver aus einer salmiakhaltigen Magnesiumsalzlösung mittelst arsenigsaurem Alkali gefällt. Bei 205° geht das Salz in Magnesiumpyroarsenit, $Mg_2As_2O_5$, über (BLOXAM). Wenn eine Lösung von arseniger Säure mit Magnesia digerirt wird, so wird alle arsenige Säure in Verbindung mit Magnesia gefällt. *Magnesia usta* ist daher ein Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure.

Magnesiumarseniate. Das Magnesiumorthoarseniat, $Mg_3(AsO_4)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Trinatriumarseniat aus einer Magnesiumsalzlösung gefällt. Es bildet einen weissen, unlöslichen Niederschlag.

Monomagnesiumarseniat, $MgHAsO_4$, ist in Wasser unlöslich, löslich in Essigsäure, aus welcher Lösung es mit $5H_2O$ krystallisirt erhalten werden kann. Es kann durch Wechselzersetzung oder durch Eintröpfeln von Arsensäurelösung in eine Lösung von essigsaurem Magnesium erhalten werden.

Magnesiummetaarseniat, $Mg(AsO_3)_2$, bildet eine gummiartige, leicht lösliche Masse.

Ammonium-Magnesiumarseniat, $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$, fällt auf Zusatz eines Magnesiumsalzes zu einer ammoniakalischen Arsensäurelösung in Form kleiner Krystalle aus, die sich in 600 Thln. Wasser lösen. Die Bildung dieses Salzes gestattet die Trennung von Arsen- und arseniger Säure. Durch Glühen wird das Salz in pyroarsensaures Magnesium umgewandelt.

Calcium-Magnesiumarseniat kommt als Pikropharmakolith in faserigen, rundlichen Massen mineralisch vor, u. a. in Riechelsdorf.

Magnesiummetaantimoniat, $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$, scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung von Natriumantimoniat auf Zusatz von Magnesiumsulfat in harten, glänzenden Krystallen aus.

Magnesiumborate. Das Orthoborat oder Trimagnesiumborat, $3MgO \cdot B_2O_3$, entsteht, wenn man ein Gemisch von Magnesia und überschüssiger Borsäure längere Zeit bei der hohen Temperatur eines Porcellanofens erhält. Der Ueberschuss an Borsäure verflüchtigt sich, und es bleiben strahlige, perlmutterglänzende Krystalle von 2·987 Vol.-Gew., welche äusserst schwer schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind [EBELMEN (107)].

Das wasserhaltige Orthoborat, $3MgO \cdot B_2O_3 + 9H_2O$, fällt beim Vermischen siedender Bittersalzlösung mit siedender Boraxlösung oder beim Kochen der kalt bereiteten Lösung von Magnesium-Natriumboratlösung aus [WÖHLER (108)]. Der gelatinöse Niederschlag wird beim Trocknen zu einer erdigen, weichen Masse. Das Salz löst sich etwas in kaltem Wasser; die Lösung wird beim Erwärmen trübe und hinterlässt beim Verdunsten einen Firniss.

Magnesiummetaborat, $MgO \cdot B_2O_3 + 8H_2O$, bildet sich in Form langer,

durchsichtiger, zu Bündeln vereinigter Nadeln, wenn eine gemischte Lösung von Borax und Magnesiumsulfat längere Zeit hindurch einer Temperatur unter 0° ausgesetzt wird. Die Krystalle werden beim Erhitzen unter Wasserabgabe milchweiss; sie sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löslich in Salzsäure und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder fällbar.

Magnesiumtetraborat, $3MgO \cdot 4B_2O_3$, bildet den Boracit, welcher, in Würfeln und in vom Würfel abgeleiteten Formen krystallisirt, im Gips von Lüneburg und Segeberg in Holstein vorkommt. Der Boracit schmilzt bei starker Hitze. Ein Salz derselben Zusammensetzung entsteht, wenn Magnesia mit viel überschüssiger Borsäure im Kohlentiegel zur Weissgluth erhitzt wird. Die aus concentrisch vereinigten, langen Nadeln bestehende, weisse Masse löst sich in der Wärme in verdünnten Mineralsäuren, nicht in Essigsäure [DITTE (109)].

Magnesiumtriborat, $MgO \cdot 3B_2O_3 + 8H_2O$, erhält man durch Kochen von wässriger Borsäure und überschüssigem Magnesiumhydroxyd oder *Magnesia alba*, Filtration und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation. Es scheiden sich körnige Krystalle von alkalischer Reaction aus, welche in 75 Thln. kalten Wassers löslich sind. Die Lösung wird beim Kochen nicht trübe und nur in concentrirtem Zustande durch Ammoniak gefällt. Beim Glühen geht Wasser mit etwas Borsäure fort, und es hinterbleibt eine schwammige Masse [WÖHLER (108)].

Magnesiumbiborat, $MgO \cdot 2B_2O_3 + 8H_2O$, bildet sich nach POPP (70) in durchsichtigen Krystallen, wenn man Magnesia bis zur Sättigung in kochende Borsäurelösung einträgt; später scheiden sich milchweisse Krystalle eines basischen Salzes aus.

Ammonium-Magnesiumborat scheidet sich in Krystallrinden aus, wenn die gemischten wässrigen Lösungen von Ammoniumborat und Magnesiumchlorid der freiwilligen Verdunstung überlassen werden. Die wässrige Lösung des Salzes trübt sich beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwickelung [RAMMELSBERG (110)].

In gleicher Weise bildet sich Kalium-Magnesiumborat aus einem wässrigen Gemisch von Kaliumborat und Magnesiumchlorid, wobei vor Abscheidung des Doppelsalzes Chlorkalium auskrystallisirt (RAMMELSBERG).

Calcium-Magnesiumborat, $3CaO \cdot 3MgO \cdot 4B_2O_3$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Magnesiumborat, $3MgO \cdot 4B_2O_3$, mit überschüssigem Chlorcalcium und Chlornatriumkalium [DITTE (109)].

In der Natur kommt ein Calcium-Magnesiumborat, $CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 + 6H_2O$, als Hydroboracit vor. Dies weisse, strahlig blättrige Mineral hat das Vol.-Gew. 1·9 und die Härte 2, schmilzt leicht unter Abgabe von Wasser, löst sich in warmer Salzsäure. Es findet sich besonders im Kaukasus.

Magnesiumsilicate. Man kennt eine grosse Anzahl in der Natur vorkommender, wasserfreier und wasserhaltiger Magnesiumsilicate, oft in Verbindung mit anderen Silicaten.

Der Olivin ist Mg_2SiO_4, neutrales Magnesiumorthosilicat, in welchem gewöhnlich ein Theil der Magnesia durch Eisenoxydul ersetzt ist, wodurch eine grüne Färbung hervorgebracht wird. Es bildet rhombische Krystalle, auch amorphe Massen und kommt in vulkanischen Gesteinen, Trapp, Basalt, Dolerit und Laven vor. Eine schön grüne Varietät ist der Halbedelstein Chrysolith.

Der Enstatit, $Mg_3Si_2O_4$ oder $(MgO)_3 \cdot (SiO_3)_2$, bildet blättrige Massen im Serpentin.

Talk, $H_2Mg_3Si_2O_{12}$, krystallisirt monoklin oder rhombisch, kommt aber meistens derb von feinschuppiger Structur vor. Rein ist er schneeweiss, perlmutter-

glänzend, sehr weich und mild und geschmeidig anzufühlen. Er findet viel Verwendung als Versatzmittel für Farbstoffe, zur Schminke, als Schmiermittel für Maschinen, als Polirmittel u. s. w. Talk findet sich in grossen Massen in den Alpen.

Speckstein (Steatit) ist eine dichte, krystallinische Varietät des Talks. Er kommt weiss, gelblich, grünlich und röthlich vor, ist geschmeidig und sehr weich, wird aber im Feuer so hart, dass er Glas ritzt. Er wird mittelst der Drehbank zu Pfeifenköpfen, Schreibzeugen, Gasbrennern, feuerfesten Tiegeln u. dergl. verarbeitet. Er findet sich an einigen Orten in Baiern, Sachsen, Schweden, Cornwallis und China.

Serpentin, $H_2Mg_3Si_2O_8 + H_2O$, ist ein schwarzgrünes, auch rothbraunes, häufig gesprenkeltes Mineral, welches frisch gebrochen so weich ist, dass es auf der Drehbank verarbeitet werden kann. Durch Liegen an der Luft erlangt es grosse Härte. Es werden Reibschalen, Briefbeschwerer, Leuchter, Kunstgegenstände aller Art daraus hergestellt. Serpentinfels findet sich an manchen Orten in grossen Massen. Hauptfundort in Deutschland ist Zöblitz bei Annaberg im Erzgebirge, wo er das Rohmaterial für eine lebhafte Industrie liefert. Auch in Graubünden und in Cornwallis sind bedeutende Serpentinvorkommen.

Meerschaum, $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$, ein weiches, amorphes Mineral von weisser bis graulichweisser Farbe, das sich fettig anfühlt, kommt in Form von Knollen namentlich im Serpentin und Kalk vor. Es ist ein geschätztes Material für Drechslerarbeiten, besonders Pfeifenköpfe und Cigarrenspitzen. Hauptfundort ist Kiltschik bei Brussa in Anatolien, weniger wichtige Fundstätten sind bei Thira (Theben), in der Krim, in Mähren und bei Madrid. Eine bedeutende Meerschaumindustrie ist in Ruhla in Thüringen zu Hause. Die beim Drehen und Schnitzen des Meerschaums sich ergebenden Abfälle werden dort zur Herstellung der sogen. Massa-Pfeifenköpfe benutzt.

Gewässerte Magnesiumsilicate von geringer Bedeutung sind der Antigorit, $(MgO)_4 \cdot (SiO_3)_2 + H_2O$, Pikrosmin, $(MgO)_3 \cdot (SiO_3)_2 + 3H_2O$, Pikrophyllit, $(MgO)_3 \cdot (SiO_3)_2 + 2H_2O$ u. a. m.

In grosser Anzahl kommen Doppelsilicate von Magnesium und besonders Calcium vor. Pyrogen, Augit, Diopsid, Diallag haben wesentlich die Zusammensetzung $(MgO)_3 \cdot (SiO_3)_2$, $(CaO)_3 \cdot (SiO_3)_2$, R_2O_3, wo R_2O_3 besonders Eisenoxyd ist und auch Magnesia meistens theilweise durch Eisenoxydul vertreten wird. Hornblende oder Amphibol ist $(MgO)_3 \cdot (SiO_3)_2$, $(CaO \cdot SiO_3)_3$ zusammengesetzt. Das Mineral enthält ebenfalls immer Eisenoxydul. Diese Doppelsilicate haben eine meist grüne bis schwarze Farbe, Härte 5—6, Vol.-Gew. 3·5 bis 4. Augitkrystalle findet man oft in den Schlacken der Hochöfen. Eine Varietät der Hornblende ist der Asbest oder Amianth. Dies Mineral bildet feine nadel- und haarförmige Krystalle und feinfaserige, filzige Massen, ist sehr biegsam und meistens weiss, auch grünlich. Es kann auf dem Webstuhl verarbeitet werden und findet viel Anwendung, indem es zu Dichtungsschnüren, Asbestpapier und Asbestgeweben verarbeitet wird. Es findet sich in Adern verschiedener Gesteine in Tyrol, Steiermark, Schweiz, Sachsen, Schlesien, Corsica, der Dauphinée u. s. w.

Eine verdünnte Chlormagnesiumlösung wird durch neutrales kieselsaures Natrium gefällt. Der gallertartige Niederschlag hat die Zusammensetzung $3MgSiO_3 + 5H_2O$. Viele der oben genannten mineralisch vorkommenden Silicate sind auf trockenem Wege künstlich dargestellt worden.

Magnesiumaluminat, $MgO \cdot Al_2O_3$, bildet den regulär krystallisirenden Edelstein Spinell vom Vol.-Gew. 3·5 und der Härte 8. Die rothe Varietät enthält etwas Chromoxyd, die blaue soll Kobaltoxyd enthalten. Ceylanit ist ein Magnesiumaluminat, in welchem die Magnesia zum Theil durch Eisenoxydul vertreten ist. EBELMEN (111) hat durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Thonerde, 3 Thln. Magnesia und 6 Thln. Borsäure in der Hitze des Porcellanofens den Spinell künstlich dargestellt. Durch Zusatz geringer Mengen Chromoxyd (0·1) oder 0·04 Thln. Kobaltoxyd erhält man gefärbten Spinell.

DAUBRÉE (112) hat ein Gemisch von Spinell- und Korundkrystallen erhalten, als er Aluminiumchloriddampf über glühende Magnesia leitete oder ein Gemisch von Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid und Kalk glühte.

Der Spinell ist vor dem Löthrohr unschmelzbar. Mit dem mehrfachen Gewicht Bariumcarbonat möglichst stark erhitzt, giebt er eine geschmolzene Masse, welche in Salzsäure löslich ist. Spinell ist unlöslich in Salzsäure, löst sich aber in einem Gemisch von 3 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser bei längerem Erhitzen auf 210°.

Analytisches Verhalten.

In den Lösungen der Magnesiumsalze wird durch Kali- und Natronlauge, durch Kalkwasser und Barytlösung ein voluminöser, weisser Niederschlag von Magnesiumhydroxyd hervorgebracht. Durch Zusatz von Ammoniaksalzen kann dieses bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, wird aber beim Kochen mit einem Ueberschuss des Alkalis in Folge der Zersetzung des Ammoniaksalzes wieder gefällt.

Ammoniak fällt nur einen Theil der Magnesia, indem der andere Theil des Magnesiumsalzes mit dem entstandenen Ammoniaksalze ein lösliches Doppelsalz bildet. Bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes oder freier Säure wird daher durch Ammoniak gar keine Fällung hervorgebracht.

Natriumcarbonat erzeugt einen voluminösen, weissen Niederschlag von weissem basischem Magnesiumcarbonat. Derselbe ist in Ammoniaksalzen bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

Natriumbicarbonat bringt erst beim Erhitzen der Lösung einen Niederschlag hervor.

Ebenso wirkt gewöhnliches Ammoniumcarbonat (anderthalbfach kohlensaures Ammoniak). Wird aber beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen noch concentrirte Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, sodass sich normales Ammoniumcarbonat bilden kann, so wird allmählich die Magnesia vollständig in Form von krystallinischem Ammonium-Magnesiumcarbonat ausgeschieden.

Bariumcarbonat fällt Magnesia nach längerem Kochen nur theilweise.

Natriumphosphat fällt in nicht zu verdünnten Lösungen, besonders beim Erwärmen, Magnesiumphosphat aus. In sauren Lösungen entsteht keine Fällung. Wird aber Ammoniak zugesetzt, so wird die Magnesia quantitativ als Ammonium-Magnesiumphosphat ausgefällt. Bei Anwesenheit grosser Mengen von Ammoniaksalzen erscheint der Niederschlag erst allmählieh. Sein Entstehen wird durch Umrühren beschleunigt.

Vor dem Löthrohr ist Magnesia unschmelzbar. Wird dieselbe mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und lange geglüht, so nimmt sie eine wenig intensive fleischrothe Färbung an, die erst nach völligem Erkalten deutlich hervortritt. Magnesiumphosphat und -arseniat schmelzen vor dem Lötrohr und nehmen, mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, eine violettrothe Farbe an.

Quantitative Bestimmung und Trennung des Magnesiums.

Als Oxyd kann man das Magnesium in seinen Salzen mit organischen Säuren nach dem Glühen derselben bestimmen. Die Fällung der Magnesia als Carbonat und Glühen des letzteren ist nicht zu empfehlen, da stets etwas Magnesiumcarbonat bei der Fällung in Lösung bleibt. Magnesiumchlorid wird zweckmässig in concentrirter wässriger Lösung mit Quecksilberoxyd im Tiegel eingedampft und bis zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids und überschüssigen Quecksilberoxyds geglüht, worauf die zurückbleibende Magnesia gewogen wird.

Magnesiasalze mit flüchtigen Säuren können mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure langsam eingedampft und gelinde geglüht werden, worauf man das Magnesiumsulfat wägt.

Die genaueste Bestimmungsmethode ist die Ueberführung in Magnesiumpyrophosphat. Man fällt aus der Lösung durch Zusatz von Salmiak, Ammoniak und phosphorsaurem Natrium Ammonium-Magnesiumphosphat. Wenn man zur Beschleunigung der Abscheidung des Niederschlags die Flüssigkeit rührt, so darf man dabei die Gefässwände nicht berühren, da der Niederschlag an den geriebenen Stellen des Glases sehr fest anhaftet. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag filtrirt, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salpetersäure mit Silberlösung keine Fällung mehr giebt. Nach dem Trocknen und Glühen im Platintiegel wird der Niederschlag als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Nach STOLBA (113) kann man das ausgewaschene Ammonium-Magnesiumphosphat in Wasser suspendiren und mit Normalsäure titriren.

Durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium trennt man die Magnesia von den durch diese Mittel aus saurer oder neutraler Lösung fällbaren Metallen. Die Trennung von Thonerde und Eisenoxyd kann man durch Fällen mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium und Sieden bis zur Vertreibung des Ammoniaks ausführen. Bei Anwesenheit von Manganoxydul wird dieses zuvor durch Chlor oxydirt, worauf man wie angegeben verfährt.

Von Barium wird die Trennung durch Fällen desselben mit Schwefelsäure ausgeführt. Nach Zusatz von Alkohol kann man auf diese Weise auch Strontium und Calcium abscheiden. Auch durch Ammoniumcarbonat bei Gegenwart von Salmiak kann man die Trennung von den drei alkalischen Erden bewirken.

Von Kalk trennt man die Magnesia am besten durch Fällen des ersteren mit Ammoniumoxalat bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium, eine von BERNARD und EBERMANN (114) angegebene Methode, durch Behandlung der beiden Oxyde mit Zuckerlösung den Kalk als Saccharat in Lösung zu bringen, ist durchaus nicht zu empfehlen, da auch ein lösliches Magnesiumsaccharat sich bildet und andererseits die Doppelverbindung von Calcium- und Magnesiumsaccharat unlöslich ist.

Zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien kann man die Bildung unlöslichen Magnesiumoxyds, -carbonats, -phosphats oder des in Essigsäure unlöslichen -oxalats herbeiführen. Zur Fällung als Magnesiumhydroxyd kann man Barytwasser benutzen und durch Behandlung des Niederschlags mit Schwefelsäure den in diesem enthaltenen Baryt von der Magnesia trennen.

Nach einer von BERZELIUS angegebenen Methode wird die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit etwa der dreifachen Menge Quecksilberoxyd versetzt und eingedampft und geglüht, bis das entstandene Quecksilberchlorid und das überschüssige Quecksilberoxyd verflüchtigt ist. Der Rückstand enthält dann die Chloralkalien und Magnesia, welche beim Auslaugen mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

Empfehlenswerth ist folgende von Graf SCHAFFGOTSCH (113) angegebene Methode. Die concentrirte Lösung der Chloride wird mit einem Ueberschuss einer Lösung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak versetzt. Diese Lösung soll im Liter 230 Grm. Ammoniumcarbonat und 360 Cbcm. Ammoniakflüssigkeit von 0·96 Vol.-Gew. enthalten. Nach 24 Stunden ist alles Magnesium als $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + 4H_2O$ gefällt. Das Filtrat enthält die Chloralkalien neben Chlorammonium, welch letzteres nach dem Eindampfen der Lösung durch Glühen entfernt wird. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht und dadurch in reine Magnesia übergeführt. Auch Lithion kann auf diese Weise von Magnesia getrennt werden. R. BIEDERMANN.

Magnetismus. — Magnetisches Verhalten der Körper.*)

Wir werden im Folgenden nur die für die physikalische Chemie wichtigen Fragen erörtern, nicht aber die rein physikalischen Probleme, wie die Abhängigkeit des Magnetismus von der Art des Eisens, die Theorie des Magnetismus etc. Magnetische Körper sind solche, die von einem angenäherten Magnetpol angezogen, diamagnetische dagegen solche, die von ihm abgestossen werden. Giebt man dem Körper die Gestalt eines Stäbchens und hängt dasselbe zwischen den zugespitzten Polen eines Hufeisenmagnetes auf, so stellt sich bei den magnetischen Körpern die Axe des Stäbchens in die Verbindungslinie der Pole, bei einem diamagnetischen senkrecht zu derselben. Man nimmt neuerdings an, dass alle Körper magnetisch sind, die diamagnetischen aber schwächer als das Vacuum, so dass diese Einstellungen auf der Differenz der magnetischen Einwirkung auf den betreffenden Körper und das von ihm verdrängte umgebende Medium zurückzuführen wären. Magnetisch sind in absteigender Linie Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ce, diamagnetisch in aufsteigender Linie Wo, Jn, Rh, U, As, Au, Cu, Ag, Pb, Hg, Cd, Sn, Zn, Sb, Bi.

Bei andern Metallen, Pt, Pd u. s. f., scheint das beobachtete magnetische Verhalten auf geringem Eisengehalt zu beruhen, wie überhaupt die Angaben häufig sehr zweifelhaft sind.

Sehr stark diamagnetisch sind Te, S, Se, Nb und Ta.

Zur sicheren Lösung der Frage, ob ein Körper, sei es ein Element oder eine Verbindung magnetisch oder diamagnetisch ist, muss derselbe absolut frei von metallischem Eisen sein, da der Magnetismus des Eisens viele Male grösser ist als der Diamagnetismus selbst der diamagnetischsten Körper (der des metallischen Eisens ist 100000 mal grösser als der des Wismuths).

So hielt man früher Palladium für magnetisch, nach neuen Versuchen von BLONDLOT ist es aber entschieden diamagnetisch.

Der Versuch CARNELLEY's, die magnetischen Eigenschaften mit in das MENDELEJEFF'sche System hineinzubringen, ist daher entschieden verfrüht, wenn auch gewisse Beziehungen nicht zu verkennen sind.

Magnetisch sind im Allgemeinen von Verbindungen die Salze von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Cer, Didym, Titan (?) und Chrom. Unmagnetisch sind die Salze aller anderen Metalle mit Ausnahme von Kupferoxydsalzen, was bei dem Diamagnetismus des Kupfers besonders eigenthümlich ist, Silberoxyd und Antimonsäure (?).

---

*) 1) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 135, pag. 42. 1888; Electricitätslehre, 3. Aufl., Bd. 3, pag. 852. 1883; WIED. Ann. 32, pag. 452. 1887. 2) G. QUINCKE, WIED. Ann. 24, pag. 347. 1885. 3) HENRICHSEN, WIED. Ann. 34, pag. 180. 1888.

Diamagnetisch sind Wasser, Eis, Alkohol, Schwefelsäure, Borsäure, Salpetersäure, geschmolzenes Wachs, Lösungen von alkalischen Erdsalzen etc.

Von Gasen ist der Sauerstoff relativ stark magnetisch, die anderen zeigen nur schwache magnetische oder diamagnetische Eigenschaften.

Messende Versuche über die Stärke des Magnetismus oder Diamagnetismus der in einem Körper unter dem Einfluss eines Magneten von bestimmter Stärke erzeugt wird, die selbst wieder durch die Kraft, mit der der Magnet ihn anzieht, gemessen wird, sind zuerst von PLÜCKER, dann aber in grösserem Umfange, mit chemisch reinen Substanzen und von bestimmten chemischen Gesichtspunkten aus von G. WIEDEMANN (2) und später von G. QUINCKE (3) ausgeführt worden.

Um relative Werthe für die Magnetismen von Salzen zu erhalten, bediente sich G. WIEDEMANN einer Torsionswage. Der Kopf derselben konnte durch eine Schraube ohne Ende mittelst eines Schnurlaufes gedreht werden. An dem Kopf hing an einem 0·2 Millim. dicken, 640 Millim. langen Neusilberdraht ein vertikaler 550 Millim. langer und 5·5 Millim. dicker Messingstab, der unten mit etwa 1000 Grm. belastet werden konnte und an seinem unteren Ende Flügel hatte, die in ein Glas voll Oel tauchten, um die Schwingungen zu dämpfen. 70 Millim. unter seinem oberen Ende war an den Stab ein 20 Millim. langer, horizontaler Arm befestigt, in den vorn in passender Weise theils kugelförmige, theils plattgedrückte Glasgefässe gesetzt werden konnten. Ein Gegengewicht diente zur Aequilibrirung. In die Gefässe wurden die Substanzen bis zu einer Marke am Halse gebracht. Den Gefässen wurde ein Elektromagnet genähert. Das Moment desselben wurde aus den Ablenkungen eines Magnetspiegels bestimmt. Vorn am Messingstab war ein Spiegel g befestigt, welcher mittelst Skala und Fernrohr die Einstellung des Apparates zu beobachten gestattete. Zunächst bestimmte man ohne Magnet die Nulllage, erregte dann den Magnet, bestimmte sein Moment I und führte durch Drehen des Kopfes den Apparat in die Nulllage zurück, öffnete dann den Strom und bestimmte den Winkel T, um den sich der Spiegel g zurückdrehte. $M = T/I^2$, maass dann in jedem Fall das magnetische Moment des Glaskolbens und des eingeschlossenen Körpers für das Moment eins des wirkenden Magneten. Zieht man hiervon das Moment des leeren Kolbens, oder bei einer Lösung dasjenige des mit Wasser gefüllten Kolbens ab, so erhält man das des eingeschlossenen oder des gelösten Körpers.

G. QUINCKE bringt die zu untersuchenden Flüssigkeiten in ein U-Rohr mit sehr langem, horizontalem Schenkel, den vertikalen Schenkel desselben stellt er zwischen die Pole eines starken Elektromagneten. Indem er dann das Ansteigen der Flüssigkeit in diesem Schenkel, der, gegenüber dem anderen ausserhalb der Wirksamkeit des Magneten stehenden, sehr eng ist, bestimmt, erhält er ein Maass für den Magnetismus der betreffenden Flüssigkeit, wobei das specifische Gewicht der Flüssigkeit in Rechnung gebracht werden muss.

Zunächst ergeben sich folgende allgemeine Resultate. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist das magnetische Moment der magnetischen Salze proportional der auf dieselben wirkenden Kraft. In Salzlösungen ist der Magnetismus gleich der Summe der Magnetismen des Lösungsmittels und des gelösten Salzes und der Magnetismus des letzteren dem in der Volumeinheit enthaltenen Gewichte proportional; der Magnetismus des gelösten Salzes für sich ist von der Natur des Salzes abhängig.

Der Magnetismus einer Substanz ist wenigstens in einzelnen Fällen nach dem Lösungsmittel verschieden, so erhält man für die in bestimmtem Maass gemessenen Magnetismen je eines Atoms Metall im Eisenchlorid in Wasser ca. 7·5, Eisenchlorid in Salzsäure 6·6, Eisenchlorid in Aethylalkohol 8·1, bei Lösungen von Manganchlorür in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol ergeben sich dagegen gleiche Werthe.

Mit Aenderung der Temperatur t ändert sich nach G. WIEDEMANN der Magnetismus von allen darauf hin untersuchten Salzen sehr nahe nach der Formel $m_t = m_0\,(1 - 0{\cdot}00325\,t)$.

Einen verschiedenen Temperaturcoëfficienten hat QUINCKE erhalten. Derselbe liegt in den von ihm untersuchteu Fällen zwischen 0·0016 und 0·0036. Indess giebt er selbst an, dass seine Versuche nicht absolut richtige Werthe ergeben konnten.

Mit Molecularmagnetismus und Atommagnetismus bezeichnet man den für die Einheit der Gewichtsmenge der in Wasser gelösten Salze berechneten Magnetismus, multiplicirt mit dem Molekulargewicht des Salzes oder dem Atomgewicht des in Salzen enthaltenen magnetischen Metalles.

Der Molecularmagnetismus und Atommagnetismus ist bei gelösten Salzen desselben Metalls mit verschiedenen Säuren nahezu derselbe. In den folgenden Tabellen sind die Atommagnetismen *a* der einzelnen Salze etc. nach G. WIEDEMANN zusammengestellt, wobei der Atommagnetismus in den unzersetzten Eisenoxydsalzen gleich 100 gesetzt ist.

Lösungen der Salze des	*a*	wasserhaltige, schwefelsaure, feste Salze des	*a*
Manganoxydul	100·4	Manganoxydul	100·4
Eisenoxydul	83·1	Eisenoxydul	78·5
Kobaltoxydul	67·2	Eisenoxydul-Ammon	83·0
Nickeloxydul	30·5	Kobaltoxydul	67·2
Didymoxyd	22·6	Nickeloxydul	29·9
Kupferoxyd	10·8	Didymoxyd	23·0
Ceroxydul	10·3	Kupferoxyd	10·6
Eisenoxyd	100·0		
Chromoxyd	41·9		

Wasserfreie Salze.

Schwefelsaures Kobaltoxydul	67·2	Phosphorsaures Kobaltoxydul [1]	64·0
Schwefelsaures Nickeloxydul	29·2	Kohlensaures Kobaltoxydul	60·3
Schwefelsaures Ceroxydul	9·9	Phosphorsaures Manganoxydul	103·9
Schwefelsaures Kupferoxyd	9·3	Kohlensaures Manganoxydul	90·2
Eisenchlorür	33·1	Kupferchlorid	8·7
Kobaltchlorür	82·9	Kupferbromid	5·2
Nickelchlorür	33·5		

[1]) Die kohlensauren Salze sind beim Auswaschen wohl zum Theil zersetzt.

Hydroxyde, erzeugt durch doppelte Zersetzung	*a*	Geglühte Oxyde	*a*
Manganoxydul	85	Manganoxydul	31
Eisenoxydul	112	Nickeloxydul	47
Kobaltoxydul	112	Didymoxydul	52
Nickeloxydul	100	Kupferoxyd	21
Kupferoxyd	74	Eisenoxyd	13
Chromoxyd	95	Eisenoxyd und Al_2O_3	55
Eisenoxyd	0·96—1·18	Chromoxyd	35
		„ stark geglüht	39
		„ mit Al_2O_3	56

Gefällte Schwefelmetalle	*a*	Cyanide	*a*
Schwefelmangan	27	Cyankobalt	60—65
Schwefeleisen	5	Cyannickel	45
Schwefelkobalt	4		
Schwefelnickel	4		

	gelöst	fest
Manganicyankalium	30·5	31·9
Ferricyankalium	16·1	15·7
Kobaltcyankalium		— 0·75
Chromicyankalium		42·7
Chromisulfocyankalium		41·1

Ausser diesen Verbindungen sind noch eine Reihe von Ammoniakverbindungen untersucht worden, so die Roseo-, Purpureokobaltverbindungen und die entsprechenden Chromverbindungen.

Für die Chromverbindungen ergiebt sich, dass die Purpureo-, Luteo- und Xanthoverbindungen den gleichen Atommagnetismus haben, wie die gewöhnlichen Chromoxydsalze, dass dagegen dem Erythrochromat und den Rhodeochromverbindungen ein anderer zukommt, was vielleicht mit der in diesen enthaltenen Hydroxylgruppe zusammenhängt.

Für die Beziehungen der Atommagnetismen der Oxyd- und Oxydulverbindungen gelten die folgenden am Chrom von QUINCKE und G. WIEDEMANN, am Mangan und Kobalt die von letzterem erhaltenen Resultate. Beim Chrom wurden die Chlorverbindungen benutzt, bei dem Mangan waren aber keine einfachen Salze herzustellen, es mussten daher die Doppelsalze mit oxalsaurem Kali untersucht werden.

	Oxyd	Oxydul
Eisen	100	83·1
Mangan	70·6	100·4
Kobalt	0	67·2
Chrom	41·9	67·2

Beim Eisen ist der Atommagnetismus für das Oxyd grösser, bei den andern für das Oxydul. Ganz ausnehmend grosse Unregelmässigkeiten zeigen die Fluorverbindungen. Es ist *a* für

Eisenchlorid	100
Eisenfluorkalium	88·43
Manganfluorkalium	43·25

Man sieht, wie enorm der Eintritt von Fluor den Atommagnetismus beim Eisen und noch mehr beim Mangan erniedrigt.

Aus diesen und einigen anderen Beobachtungen lassen sich eine Reihe von chemisch-wichtigen Consequenzen ziehen, die von Interesse sind. Zunächst ergiebt sich ganz allgemein, dass wenn Salze sicher dieselbe Constitution besitzen, der Atommagnetismus des in ihnen eine analoge Stellung einnehmenden magnetischen Elementes derselbe ist. Die kleinen Differenzen, die bei gelösten und festen Salzen auftreten, lassen sich aus der verschiedenen Dichte und der verschiedenen Coercitivkraft erklären. Umgekehrt müssen wir schliessen, dass wenn grosse Differenzen des Atommagnetismus sich zeigen, auch keine analoge Stellung des magnetischen Atoms mehr anzunehmen ist; so z. B. beim Eisen im Ferrocyankalium, das diamagnetisch ist. Auch in den Schwefelmetallen haben die magnetischen Atome ganz andere Eigenschaften als in den Oxyden etc.

Sehr eigenthümlich ist ferner, dass das Eisen, wenn es als colloides Eisenoxyd in einer Lösung enthalten ist, nur einen etwa $\frac{1}{4}$ so grossen Magnetismus besitzt als im gewöhnlichen Eisenoxyd (vergl. bei Affinität). Da daher eine Lösung von Chromoxydhydrat in Salmiak den normalen Atommagnetismus des Chroms ergiebt, so ist hier wohl kein colloides Chromoxyd anzunehmen. Eine Reihe speciellerer Resultate enthält das Folgende.

Oxalsaures Eisenoxyd Kali und oxalsaures Eisenoxydul-Kali besitzen denselben Atommagnetismus und somit auch dieselbe chemische Constitution wie die übrigen Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze.

Die Aenderung der Farbe beim Uebergang aus dem violetten in den grünen Chromalaun kann nicht von einer etwaigen Bildung von colloidem Chromoxyd abhängen, da der Atommagnetismus der gleiche bleibt. Das Ferro- und Ferridcyankalium und die anderen Ferro- und Ferridcyanmetalle sind als binäre Verbindungen aufzufassen, deren einer Bestandtheil das Kalium, deren anderer der übrig bleibende Rest ist, worin das Eisen einen viel schwächeren Atommagnetismus besitzt als in den Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalzen. Die Differenz zwischen den Atommagnetismen der analogen Salze des Eisens, Cobalts und Nickels ist die gleiche, wie für die Atommagnetismen der Sauerstoffsalze derselben. Ebenso ist Cyannickel-Cyankalium nicht als ein Doppelsalz aufzufassen, das Kalium steht dem ganzen übrigen Complex als electropositives Radikal gegenüber.

Chromicyan- und Chromisulfocyankalium sind dagegen als einfache Doppelsalze zu betrachten, in denen das Chrom dieselben Eigenschaften besitzt, wie im gelösten Chromchlorid.

Die ammoniakalischen Kupfersalze sind bei unverändertem Atommagnetismus als einfache Molekularaneinanderlagerungen von Ammoniak und den betreffenden Kupfersalzen aufzufassen.

In Betreff der Kobaltiak-Verbindungen liegen die Verhältnisse äusserst complicirt, jedenfalls ist sicher, dass in ihnen das Kobalt in einer ganz anderen Form enthalten ist, als in den gewöhnlichen Kobaltsalzen; vielleicht vertritt es im Ammoniak einen Theil des Wasserstoffs, dasselbe gilt von den durch Fällen mit salpetrigsaurem Kali aus Kobaltsalzlösungen erhaltenen Salzen.

In den salpeterchlorsauren Nickeldoppelsalzen und den Nickelammoniakverbindungen ist dagegen das Nickel in derselben Form wie in den gewöhnlichen Nickeloxydsalzen enthalten.

Die einfachen Doppelsalze von Ammonium- und Kobaltoxydulsalzen zeigen den normalen Magnetismus.

Das eigenthümliche widersprechende Verhalten der sonst sich so nahe stehenden Elemente Eisen, Mangan, Chrom in den Oxyden und Fluoriden könnte nach G. WIEDEMANN vielleicht darauf beruhen, da dieselben ausser dem Eisen so schwer Oxydsalze bilden, dass in denselben vielleicht ähnliche Erscheinungen, wie sie das colloide Eisen in der Lösung zeigt, auch schon im festen Zustand auftreten.

Die magnetischen Eigenschaften organischer Körper sind erst in allerneuester Zeit in ausgedehnterem Maasse von HENRICHSEN (3) untersucht worden. Die von ihm erhaltenen Werthe weichen auch von den zuverlässigeren der älteren nicht gar zu sehr ab. Die Abweichungen der früheren von den seinigen erklären sich zum grössten Theil dadurch, dass die älteren Beobachter kein so reines Material untersucht haben.

Wir theilen im Folgenden nur die erhaltenen allgemeinen Resultate mit, die untersuchten Verbindungen sind fast ausschliesslich solche ohne Ringbildung.

1. Alle bis jetzt untersuchten Körper sind diamagnetisch.

2. Für jedes CH_2, das in die Formel eines Körpers eingeführt wird, steigt der Molekularmagnetismus um einen Werth, der im Mittel gleich 163·2 gefunden ist, wenn man den Molekularmagnetismus des Wassers gleich 10 setzt.

3. Die Molekularmagnetismen isomerer und metamerer Körper sind gleich, wenn die Art der Bindung in den betreffenden Körpern dieselbe ist.

4. Dagegen hängt der Molekularmagnetismus von der Bindungsweise der Atome ab. Eine doppelte Bindung scheint den Molekularmagnetismus zu vermindern.

5. Der specifische Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen grösser als für secundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren grösser als für die isomeren Ester.

6. Unter gewissen Voraussetzungen können die Atommagnetismen der einzelnen Elemente aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet werden. Die von HENRICHSEN gefundenen Werthe sind:

H	O'	O''	C'	C''	$Cl_{,}$	$Cl_{,,}$	$Cl_{,,,}$	$Cl_{,,,,}$	$Br_{,}$	$Br_{,}$	$Br_{,,,}$	$J_{,}$	$J_{,,}$	$S_{,}$ [1])
9·0	129·0	17·0	145·2	98	282	249	218	194	413	374	334	642	577	284

[1]) Ein Index oben giebt die Zahl der Bindungen an, die Indices unten geben an, wie viel Atome des betreffenden Elementes in der Verbindung enthalten sind.

7. Die Atommagnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der vorhandenen Atome ab.

Der Molekularmagnetismus ist also auch eine additive Eigenschaft.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene.*)

Legen wir einen von zwei parallelen Flächen begrenzten Körper oder eine entsprechende Flüssigkeitssäule zwischen die durchbohrten Pole eines Magneten

*) 1) W. H. PERKIN, Journ. Chem. Soc. 1884, pag. 421; 1886. pag. 777; 1887. pag. 362, 808; Beibl. 9, pag. 347; 10, pag. 640; 11, pag. 178, 601; 12, pag. 129. 2) G. WIEDEMANN, Elektricitätssalze, POGG. Ann. 135, pag. 42 1868; 3. Aufl. 3, pag. 852 1883; WIED. Ann. 32, pag. 452 1887. 3) G. QUINCKE, WIED. Ann. 24, pag. 347. 1885. 4) WIED. Ann. 34, pag. 180. 1887.

oder in eine von einem galvanischen Strom durchflossene Spirale, und senden durch ihn einen z. B. durch den Durchgang durch ein NICOL'sches Prisma polarisirten Lichtstrahl, den wir nachher durch ein analysirendes Prisma untersuchen, so zeigt sich eine Drehung der Polarisationsebene. Man spricht hier von einer magnetischen Drehung der Polarisationsebene oder einer solchen durch den Strom.

Die Grösse der Drehung ist proportional der Stärke des Stromes resp. der Stärke der wirkenden magnetischen Kraft. Sie hängt von der Wellenlänge ab und zwar nimmt sie bei Abnahme derselben zu.

Die Drehung tritt auf, einerlei, ob die ursprüngliche Substanz an sich schon eine Drehung zeigt oder nicht. Ferner ist die Grösse der magnetischen Drehung nicht etwa bei Substanzen, die an sich drehen, grösser als bei solchen, die dies nicht thun. Die natürliche Drehung von Weinsäure wird z. B. bei Zusatz von Borsäure sehr erhöht, nicht aber die magnetische.

Löst man Salze in Wasser, so ist das Drehungsvermögen der Lösung gleich der Summe der Drehungen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz. Dabei erniedrigen die magnetischen Eisensalze das magnetische Drehungsvermögen, die andern Salze erhöhen dasselbe mit ganz vereinzelten Ausnahmen, wie Titansäure, Chromsäure. In neuerer Zeit ist von PERKIN (1) eine Reihe von Untersuchungen angestellt worden, die ergeben haben, dass das magnetische Drehungsvermögen mit der chemischen Constitution in Zusammenhang steht. Um eine Grösse zu erhalten, die diese Beziehungen erkennen lässt, führt er das molekulare Drehungsvermögen M ein. Dieser Werth M ist gleich den für die Längeneinheit erhaltenen Drehungen, dividirt durch die Dichte und multiplicirt mit dem Molekulargewicht. Dabei findet er folgende Resultate, wenn man stets die molekulare Drehung des Wassers $= 1$ setzt.

Die molekularen magnetischen Drehungsvermögen der Körper der homologen Reihen können durch Formeln von der Gestalt $a + 1{\cdot}023\,n$ dargestellt werden, wo n die Anzahl der Complexe CH_2 ist, welche aus denselben abgesondert werden können, die mit n multiplicirte Constante (1·023) für alle Reihen die gleiche und a eine für verschiedene Reihen verschiedene Constante ist. Dieselbe ist für die Reihe der:

Substanz	Formel	a	Substanz	Formel	a
Paraffine	C_nH_{2n+2}	0·508	Methylester	„	0·273
Isoparaffine	„	0·621	Aethylester und höhere	„	0·337
Alkohole	$C_nH_{2n+2}O$	0·699	dto. Iso-	„	0·449
Iso- u. secundäre Alkohole	„	0·844	Methylester (Bernsteins.)	„	0·093
Oxyde	„	0·642	Aethylester (Bernsteins.)	$C_nH_{2n-2}O_4$	0·196
Isooxyde	$C_nH_{2n+2}O$	0·932	dto. Iso-	„	0·422
Aldehyde	$C_nH_{2n}O$	0·261	Chloride	„	1·988
Isoaldehyde und Ketone	„	0·375	Iso- und secundäre Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	2·068
Säuren	$C_nH_{2n}O_2$	0·393	Bromide	„	3·816
Isosäuren	„	0·509	Iso- und secundäre Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	3·924
Ameisensäure-Ester (Aethyl und höhere)	$C_nH_{2n}O_2$	0·495	Jodide	„	8·011
			Iso- und secundäre Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	8·099
Essigsäure-Ester (Aethyl und höhere)	„	0·370	Aethylester, ungesättigt	$C_nH_{2n-2}O_2$	1·451
dto. Iso-	„	0·485			

Die Isoparaffine haben eine grössere Constante a, als die Paraffine, ebenso die Iso- und secundären Alkohole als die primären Alkohole; die Isoaldehyde und Ketone als die Aldehyde; die Isosäuren als die Säuren; die Isooxyde als die Oxyde. Dabei ist die Constante a der Reihe nach

grösser für die Aldehyde, Säuren, Paraffine, Oxyde, Alkohole. Die Ameisensäure und Essigsäure fügen sich nicht der für die übrigen Säuren der Fettreihe gültigen Formel $0·508 + 1·023n$, auch sind die Constanten a für die Aethyl- und Methylester verschieden, wobei die Isoverbindungen wieder eine grössere Constante a besitzen. Die Chloride, Bromide und Jodide haben der Reihe nach grössere Constanten a, welche bei den entsprechenden Isoverbindungen und secundären Verbindungen noch grösser sind. Allylverbindungen geben etwas andere Werthe in Folge der anderen Bindung der Kohlenstoffatome.

Die Werthe a würden die Drehungen der nach Abzug aller CH_2-Complexe restirenden Elemente ergeben; so wäre nach den Beobachtungen für die Paraffine (Hexan, Heptan) die moleculare Drehung von 2H gleich 0·508; ebenso wäre dieselbe für C, wenn man die Drehung durch 2H von der durch CH_2 abzieht, gleich 0·515.

Die Subtraction der so berechneten Drehungen in Propyl (3·323) von denen in Chlor-Brom-, Jodpropyl ergiebt die molekularen Drehungen für Chlor gleich 1·733, Brom 3·562, Jod 7·757. Der Unterschied der Drehungen der Hydroxylsubstitute in den Paraffinen und letzteren giebt die Drehung durch Sauerstoff 0·194. Derselbe Werth folgt aus den Hydroxylsubstituten der Säuren gleich 0·137. Ersetzt Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff, sodass dabei Carboxyl entsteht, so vermindert sich die molekulare Drehung der Verbindung um 0·247, sodass die Drehung durch den Sauerstoff kleiner als durch 2H ist, nämlich um 0·261. Aehnlich verhält sich der Sauerstoff bei den Refractionsäquivalenten.

Danach ist auch die magnetische Drehung der Polarisationsebene als eine additive Eigenschaft aufzufassen.

Wie diese Beobachtungen zu Constitutionsuntersuchungen zu verwenden sind, zeigt das Folgende. Man kann z. B. ermitteln, ob in einer Lösung das Wasser als solches oder mit dem gelösten Körper verbunden ist. Die moleculare Drehung des Wassers ist nicht gleich der Summe der Drehungen des Wasserstoffs (0·254 gegen die des Wassers gleich 1) und Sauerstoffs (welche im Hydroxyl von 0·194—0·137 wechselt, im Carbonyl 0·261 ist), sodass sie sich statt zu 1 zwischen 0·645 und 0·769 berechnet. Danach sucht der Verf. durch die Drehungen von Hydraten zu entscheiden, ob sie noch Hydratwasser enthalten oder nicht. Im ersten Falle würde die Drehung einfach der Summe der Drehungen der Verbindung und des Wassers (1) gleich sein, im anderen würde sie kleiner sein. So ergaben sich die Drehungen von Mischungen von 1 Mol. der folgenden Säuren mit 1 Mol. Wasser:

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Alkohol
ber.	2·671	3·525	4·462	3·780
gef.	2·666	3·554	4·512	3·787

Die Substanzen verhalten sich also wie Verbindungen der Säuren mit 1 Mol. Wasser. Bei allen diesen Mischungen wird Wärme frei und zeigt sich eine Verdichtung.

Bei der Mischung von 1 Mol. H_2SO_4 mit 1, 2 und 3 Mol. Wasser ergiebt sich die Drehung:

	1 Mol.	2 Mol.	3 Mol. H_2O
berechnet	3·315	4·315	5·315
beobachtet	3·188	4·113	5·064

Die beobachteten Drehungen sind also kleiner als der Summe der Drehungen der Bestandtheile entspricht. Die Differenz der Drehungen von $H_2SO_4 + 3H_2O$ und H_2SO_4 ist $5·064 - 2·315 = 2·749 = 2 + 0·749$, so dass sich möglicherweise die Verbindung $(HO)_4SO$ mit der Drehung 0·749 gebildet hat, welche sich nachher mit Wasser mischt. E. Wiedemann.

Malonsäure,*) $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, eine zweibasische Säure der Oxalsäurereihe, kommt in den Zuckerrüben vor und sammelt sich in den Incrustationen der Verdampf-

*) 1) Lippmann, Ber. 14, pag. 1183. 2) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 107, pag. 251. 3) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, pag. 143. 4) Kolbe, ebenda 131, pag. 348. 5) H. Müller, ebenda 131, pag. 350. 6) B. Finkelstein, ebenda 133, pag. 338. 7) C. Heintzel, ebenda 139,

apparate in Zuckerfabriken an (1). Sonst wurde sie bis jetzt noch nicht in der Natur vorgefunden, ihre Bildung aber bei verschiedenen Oxydations- und Zersetzungsprocessen beobachtet.

---

pag. 129. 8) Dossios, Zeitschr. Chem. 9 (1866), pag. 449; Ann. Chem. Pharm. 146, pag. 168; Jahresber. 1866, pag. 384; vergl. auch Hilger, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 337 und Vohl, Ber. 9, pag. 984. 9) Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 158, pag. 262. 10) J. Wislicenus, ebenda 167, pag. 356. 11) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. Supp. 5, pag. 97; Jahresber. 1867, pag. 335. 12) Demole, Ber. 11, pag. 1710. 13) Wallach, Humäus, Ber. 10, pag. 567; Ann. Chem. Pharm. 193, pag. 25; siehe auch Pinner, Ber. 8, pag. 963. 14) Jackson u. Hill, Ber. 11, pag. 289, 1675. 15) Prunier, Jahresber. 1878, pag. 528. 16) Franchimont, Ber. 7, pag. 216. 17) Petrieff, Ber 7, pag. 400. 18) J. van't Hoff, Jahresber. 1875, pag. 528. 19) H. von Miller, Jahresber. 1879, pag. 611; Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 326. 20) Grimaux u. Tscherniak, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 338; Jahresber. 1879, pag. 611. 21) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, pag. 121. 22) E. Bourgoin, Jahresber. 1880, pag. 780; Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 271. 23) K. Haushofer, Zeitschr. f. Krystallographie 4, pag. 580. 24) Bourgoin, Jahresber. 1880, pag. 781; Compt. rend. 90, pag. 608. 25) Mycynski, Ber. 19, pag. 729 R.; Monatsh. f. Chem. 7, pag. 255. 26) Franchimont, Ber. 18, pag. 146 R.; Rec. trav. chim. 3, pag. 422. 27) Petriew, Ber. 7, pag. 400; Ber. 8, pag. 730; Ber. 11, pag. 415; Jahresber. 1875, pag. 528; Jahresber. 1880, pag. 782; Compt. rend. 91, pag. 232. 28) Bourgoin, Jahresber. 1881, pag. 701. 29) Bourgoin, Jahresber. 1880, pag. 782. 30) Grimaux, Jahresber. 1879, pag. 352; Compt. rend. 88, pag. 85; Ber. 1879, pag. 370, 378. 31) Conrad u. Guthzeit, Ber. 1882, pag. 2844; Jahresber. 1882, pag. 394. 32) Thompson, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 169. 33) Bourgoin, Jahresber. 1880, pag. 780. 34) Komnenos, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 168. 35) Claisen, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 128. 36) Komnenos, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 145. 37) Claisen u. Crismer, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 144. 38) Ch. Stuart, Jahresber. 1883, pag. 1116. 39) A. Michael, Am. Chem. Journ. 5, pag. 205; Jahresber. 1883, pag. 1116. 40) Rügheimer, Ber. 17, pag. 736. 41) Kleemann, Ber. 19, pag. 2030. 42) K. Haushofer, Zeitschr. f. Krystallographie 6, pag. 120. 43) Mulder, Jahresber. 1878, pag. 352. 44) Shadwell, Jahresber. 1881, pag. 699; Zeitschr. f. Krystallogr. 5, pag. 316. 45) Haushofer, Zeitschr. f. Krystallogr. 7, pag. 268. 46) Birnbaum u. Gaier, Ber. 1880, pag. 1270. 47) Osterland, Ber. 7, pag. 1286. 48) Perkin, Journ. of the chem soc. 45, pag. 508 49) Claissen u. Venable, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 131. 50) E. Hjelt, Ber. 13, pag. 1949. 51) Bischoff u. Rach. Ber. 17, pag. 2781. 52) Gonrad u. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 222, pag. 249. 53) C. Schukowski, Ber. 21, pag. 37 R.; Daimler, Ber. 20, pag. 204; A. Saytzeff, Ber. 20, pag. 698; siehe auch Schmidt u. Sachtleben, Ann. Chem. Pharm. 193, pag. 87. 54) Baeyer, Ber. 18, pag. 3454. 55) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, pag. 129. 56) van't Hoff, Ber. 7, pag. 1571. 57) Freund, Ber. 17, pag. 780. 58) Mulder, Ber. 12, pag. 465. 59) L. Henry, Ber. 19, pag. 485 R. 60) van't Hoff, Jahresber. 1875, pag. 528. 61) M. Freund, Ber. 17, pag. 133. 62) Henry, Ber. 18, pag. 328 R. 63) Franchimont, Ber. 19, pag. 13 R. 64) Wallach u. Kamenski, Ber. 14, pag. 170. 65) Rügheimer, Ber. 17, pag. 235. 66) Rügheimer u. Hoffmann, Ber. 17, pag. 739. 67) Rügheimer u. Hoffmann, Ber. 18, pag. 2971. 68) Schiff, Ber. 19, pag. 253 R. 69) Conrab u. Guthzeit, Ber. 15, pag. 605. 70) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 211. 71) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 242. 72) Bischoff, Ber. 16, pag. 1045. 73) Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 70. 74) Haller, Jahresber. 1882, pag. 831. 75) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 292. 76) V. Meyer u. Müller, Ber. 16, pag. 608 u. 1621. 77) Ceresole, Ber. 16, pag. 1134, Anmerk. 78) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, pag. 121. 79) Otto u. Beckurts, Ber. 18, pag. 841. 80) Neues Handwörterbuch d. Chemie, Bd. 4, pag. 238 (Rudzinsky). 81) E. Hjelt, Ann. Chem. Pharm. 216, pag. 52. 82) C. Hell u Lumpp, Ber. 17, pag. 2217. 83) Guthzeit, Ann. 209, pag. 232. 84) Hjelt, Jahresber. 1882. pag. 875. 85) C. Hell u. Schüle, Ber. 18, pag. 624. 86) Venable, Ber. 13, pag. 1651. 87) Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 206, pag. 351. 88) Krafft, Ber. 17, pag. 1627. 89) C. Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 9, pag. 534. 90) C. Haushofer, ebenda 11, pag. 156. 91) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 241. 92) Henderson, Ber. 20, pag. 1014. 93) Stuart, Jahres-

Zuerst dargestellt wurde die Malonsäure im Jahre 1858 von DESSAIGNES (2) — analog der Tartronsäure aus Weinsäure — durch Oxydation von Aepfelsäure mittelst saurem chromsaurem Kali, wobei übrigens nur kleine Mengen sich bilden im Vergleich zur angewandten Aepfelsäure. Als Spaltungsprodukt erhielt sie BAEYER (3) neben Kohlensäure und Ammoniak beim Kochen von Barbitursäure (Malonylharnstoff) mit Kalilauge. Ihre Synthese gelang kurz darauf KOLBE (4), sowie H. MÜLLER (5) und zwar gleichzeitig und unabhängig von einander durch Zersetzung von Cyanessigsäure resp. deren Ester mittelst Kali. Der Identitätsnachweis der nach diesen drei verschiedenen Methoden dargestellten Säuren wurde erbracht durch die Untersuchungen von B. FINKELSTEIN (6) und C. HEINTZEL (7). Das Auftreten von Malonsäure bei der Oxydation von Paramilchsäure (8) mittelst saurem chromsaurem Kali und etwas Salpetersäure oder vortheilhafter mittelst Salpetersäure allein — das ERLENMEYER (9) übrigens in Abrede stellt — ist einem Gehalt der rohen Fleischmilchsäure an Aethylenmilchsäure zuzuschreiben (10). Ihre Bildung wurde ausserdem beobachtet bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali in kalter, wässriger Lösung auf Allylen, reichlicher auf Propylen, wahrscheinlich auch — und hier als secundäres Produkt — auf Amylen (11), ferner bei der Oxydation von Hexabromäthylmethylketon, $CBr_3 — CO — CH_2 — CBr_3$, mit rauchender Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur (12), beim Erhitzen von β-Dichloracrylsäureester mit trockenem Silberoxyd auf 125° (13), sowie beim Kochen von Mucobromsäure mit überschüssigem Barythydrat, wohl secundär aus der wahrscheinlich zunächst sich bildenden β-Dibromacrylsäure (14). Auch bei starkem Schmelzen von Quercit mit Kali entsteht sie neben anderen Fettsäuren, wie Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure (15).

---

ber. 1883, pag. 1117. 94) STUART, Ber. 18, pag. 271 R. 95) STUART, Ber. 16, pag. 2676. 96) PERKIN, Ber. 17, pag. 54. 97) FITTIG u. RÖDER, Ann. Chem. Pharm. 227, pag. 13. 98) PERKIN, Ber. 16, pag. 1793. 99) LANG, Ber. 20, pag. 1325. 100) EHRLICH, Ber. 7, pag. 892. 101) CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 31. 102) BISCHOFF, Ber. 16, pag. 1044. 103) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 70. 104) BISCHOFF, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 38. 105) FULL, Ber. 12, pag. 752. 106) BISCHOFF, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 53. 107) WALTZ, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 58. 108) HJELT, Ber. 16, pag. 2621. 109) E. HJELT, Ber. 17, pag. 2833. 110) HJELT, Ber. 16, pag. 333. 111) BISCHOFF, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 61. 112) ROSER, Ann. Chem. Pharm. 222, pag. 274. 113) CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. Chem. Pharm. 222, pag. 249. 114) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 19, pag. 42. 115) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 17, pag. 1185. 116) PERKIN, Ber. 17, pag. 1652. 117) BAEYER u. PERKIN, Ber. 17, pag. 452. 118) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 68. 119) GUTHZEIT, Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 72. 120) BISCHOFF u. RACH, Ber. 18, pag. 1202 121) SCHACHERL, Ann. Chem. Pharm. 229, pag. 89. 122) BISCHOFF u. EMMERT, Ber. 15, pag. 1108. 123) CONRAD u. GUTHZEIT. Ann. Chem. Pharm. 214, pag. 76. 124) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 16, pag. 2631. 125) J. WISLICENUS, Ann. Chem. Pharm. 242, pag. 23. 126) MARKOWNIKOFF, Ann. Chem. Pharm. 182, pag. 336; Ber. 6, pag. 1440. 127) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 14, pag. 1644. 128) THORNE, Journ. of the chem. soc. 39, pag. 543. 129) FRANCHIMONT, Ber. 19, pag. 14 R. 130) PERKIN, Journ. of the chem. soc. 45, pag. 511. 131) WISLICENUS, Ber. 2, pag. 721; WISLICENUS u. URECH, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 93. 132) TUPOLEFF, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 243. 133) MARKOWNIKOFF, Ann. Chem. Pharm. 182, pag. 329. 134) CONRAD, Ann. Chem. Pharm. 204, pag. 134. 135) C. DAIMLER, Ber. 20, pag. 203. 136) RÜGHEIMER u. SCHRAMM, Ber. 20, pag. 1235; Ber. 21, pag. 299. 137) FREUND u. GOLDSMITH, Ber. 21, pag. 1240 u. 1245. 138) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ann. Chem. Pharm. 239, pag. 110. 139) JACKSON u. ROBINSON, Ber. 21, pag. 2034. 140) MARCKWALD, Ber. 21, pag. 1080.

Zur Darstellung der Malonsäure ging man früher vom Aethylester der Monochloressigsäure [oder Bromessigsäure (16)] aus; Verbesserungsvorschläge zu dieser KOLBE-MÜLLER'schen Methode machten PETRIEFF (17), J. VAN'T HOFF (18) u. A. Nach neueren Untersuchungen (19, 20) ist es weit vortheilhafter, die Chloressigsäure selbst, resp. deren Kali- oder Natronsalz als Ausgangsmaterial zu wählen.

Darstellung. Man löst 100 Grm. Monochloressigsäure in der doppelten Menge Wasser, neutralisirt mit ca. 75 Grm. Kaliumcarbonat [CONRAD (21)] oder ca. 110 Grm. Kaliumdicarbonat [BOURGOIN (22)], fügt 75—80 Grm. reines, feingepulvertes Cyankalium zu und erwärmt nach erfolgter Auflösung vorsichtig anf dem Wasserbade oder Sandbade. Es tritt bald eine heftige Reaction ein, die man dann durch Erhitzen zu Ende führt, worauf die gebildete Cyanessigsäure entweder mit concentrirter Salzsäure (BOURGOIN) oder mit concentrirter Kalilauge (CONRAD) zerlegt wird. In ersterem Falle versetzt man mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure, sättigt die Flüssigkeit noch mit Salzsäuregas, trennt vom abgeschiedenen Chlorkalium und Chlorammonium, wäscht mit conc. Salzsäure nach, verdunstet die abgegossene, salzsaure Flüssigkeit auf dem Wasserbade, zieht den trockenen Rückstand mit Aether aus und erhält so 70 Grm. Malonsäure, aus den Mutterlaugen noch 20 Grm. Letzteren Falles kocht man die Reactionsmasse mit 100 Grm. Kalihydrat in concentrirter Lösung, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, neutralisirt mit Salzsäure, scheidet mittelst Chlorcalcium in der Hitze die Malonsäure als Kalksalz ab, und kann so bei sorgfältiger Arbeit über 90% der theorethischen Menge vom Kalksalz erhalten werden. Zur Gewinnung der freien Säure hieraus vermischt man das Kalksalz mit so viel Oxalsäure, als nöthig ist, um den durch Analyse ermittelten Calciumgehalt gerade auf in oxalsauren Kalk überzuführen, kocht mit Wasser, filtrirt und entzieht dem Verdampfungsrückstande des Filtrates die Malonsäure mittelst Aether.

Die Malonsäure scheidet sich aus wässriger Lösung gewöhnlich in Krystallrinden ab, bestehend aus dachziegelförmig übereinander gelagerten Blättchen; schwieriger sind grössere, isolirte und gut ausgebildete Krystalle zu erhalten (7), welche dann als prismatische, trikline Tafeln erscheinen von blättriger Structur (6, 23). Schmp. 132° (7); in höherer Temperatur, schon bei 150°, schäumt sie auf unter Kohlensäureentwickelung und zersetzt sich bei der trockenen Destillation ohne Rückstand zu lassen in Kohlensäure und Essigsäure (2, 7). In Wasser löst sie sich sehr leicht, auch leicht in Alkohol und Aether. Nach BOURGOIN (24) lösen sich 139·37 Thle. Malonsäure in 100 Thln. Wasser von 15°, nach MYCZYNSKI (25) 108·7 Thle. in 100 Thln. Wasser von 1° und 137·91 Thle. in 100 Thln. Wasser von 16°. Im Gegensatz zur Oxalsäure wird die Malonsäure von concentrirter Salpetersäure sogleich und schon in der Kälte zersetzt unter Entwicklung von 2 Mol. Kohlensäure; weder Nitroessigsäure, noch Nitro- oder Dinitromethan konnte dabei beobachtet werden (26).

Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Färbung (2). Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Malonsäure in wässriger Lösung unter Bildung von Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und gebromter Essigsäure; daneben entsteht Dibrommalonsäure in sehr geringer Menge (27). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 160° (28) und 170° (29) entstehen die gleichen Produkte und Bromoform. Beim Eintragen von gepulverter Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform entsteht Dibrommalonsäure. Durch Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid erhält man Barbitursäure (30), daneben eine gelbe, flockige Substanz, die von CONRAD und GUTHZEIT (31) als Acetbarbitursäure erkannt wurde. Wird Harnstoff direkt mit Malonsäure auf 125° erhitzt, so erhält man nur sehr geringe Mengen von Harnsäurederivaten (30). Beim

Kochen von malonsaurem Silber mit einer ziemlich conc. wässrigen Lösung von Dichloressigsäure entsteht unter Kohlensäureentwicklung Fumarsäure (52). Bei der Elektrolyse verhält sich die freie Malonsäure in gesättigter, wässriger Lösung wie eine Mineralsäure und liefert bei sehr träger Zersetzung am positiven Pol fast nur Sauerstoff neben sehr kleinen Mengen Kohlensäure, während sich am gleichen Pole die Lösung regelmässig concentrirt. Bei der Electrolyse von malonsaurem Natron in neutraler oder alkalischer Lösung bilden sich am positiven Pol variable Gemische von Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, jedoch in keinem Falle ein Kohlenwasserstoff. Der von v. MILLER (19) bei der Elektrolyse von malonsaurem Kali beobachtete, durch Brom absorbirbare Kohlenwasserstoff (Aethylen?) rührt von einer Verunreinigung der Malonsäure her (33).

Die Malonsäure ist ausgezeichnet durch die Beweglichkeit der beiden an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Methylengruppe, und namentlich ihre Ester zeigen ähnliches Verhalten wie der Acetessigester, d. h. sie geben leicht Condensationsprodukte, besonders unter Austritt von Wasser mit Aldehyden; mit Ketonen, wie Aceton, scheint sie nicht reactionsfähig zu sein (34). Beständigkeit besitzen indess nur die Condensationsprodukte der Malonsäureester. Bei der freien Malonsäure gilt dies nur von gewissen Aldehyden, wie Benzaldehyd und Furfurol (35), mit denen sie ungesättigte Dicarbonsäuren liefert (Benzalmalonsäure: $C_6H_3\cdot CH = C(CO_2C_2H_5)_2$, Furfuralmalonsäure). Dagegen erhält man durch Umsetzung mit Aldehyden der Fettreihe nur Zersetzungsprodukte der zunächst sich zwar bildenden aber unbeständigen Malonsäurederivate, so z. B. aus Acetaldehyd und Malonsäure nicht Aethylidenmalonsäure, $CH_3\cdot CH = C(CO_2C_2H_5)_2$, sondern Aethylidenessigsäure (Crotonsäure), $CH_3\cdot CH = CH\cdot CO_2H$, offenbar unter Abspaltung von Kohlensäure aus ersterer, und daneben Aethylidendiessigsäure (β-Methylglutarsäure), $CH_3\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$, entstanden aus der Verbindung jener vorübergehend gebildeten Aethylidenmalonsäure mit Malonsäure zu Aethylidendimalonsäure, $CH_3\cdot CH{:}[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, und Abspalten von Kohlensäure (36). Die alkylirten Malonsäuren reagiren nicht in dieser Weise mit Aldehyden (37). Aus Benzaldehyd, malonsaurem Natron und Essigsäureanhydrid entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur (38) Zimmtsäure, desgleichen beim Erhitzen von Benzaldehyd und Malonsäure mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat auf 140° (39), die aus Malonsäure und Anilin erhaltene Malonanilsäure geht beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid über in Trichlorchinolin (40).

Freie Malonsäure, nicht der Aether, giebt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Entwicklung von Kohlensäure eine natriumhaltige Verbindung, welche sich in Essigsäure mit gelbgrüner Fluorescenz (ähnlich Fluorescëin) löst und als Nachweis der Malonsäure empfohlen wird (41).

Malonsaure Salze. Als zweibasische Säure bildet die Malonsäure neutrale und saure Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser meist schwer löslich sind. Sie können direkt durch Sättigen der Säure mit Metalloxyden oder -Carbonaten, indirekt durch Wechselzersetzung mit Hilfe des Ammoniaksalzes dargestellt werden.

Ammoniaksalz. Beim Verdampfen sowohl, als beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak neutralisirten resp. übersättigten Malonsäurelösung entweicht Ammoniak unter Bildung des sauren Salzes, das im Exsiccator zu einer krystallinischen, an der Luft leicht zerfliesslichen Masse gesteht (6). Lange, strahlige Nadeln (PINNER) (13).

Neutrales Kaliumsalz, $CH_2(CO_2)_2K_2 + H_2O$ (42), bildet flache, kurzprismatische,

luftbeständige, monokline Krystalle. Nach v. MILLER (19) krystallisirt es aus conc. Lösung bei ziemlich niedriger Temperatur in grossen, durchsichtigen Krystallen mit 2 Mol. H_2O, welche nicht im Exsiccator verwittern, bei 175° wasserfrei werden, in noch höherer Temperatur unzersetzt schmelzen und erst bei starker Hitze sich zersetzen.

Saures Kaliumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2HK$ (42), krystallisirt wasserfrei in monoklinen, wasserhellen, luftbeständigen kurzen Prismen mit gewölbten und verkümmerten Endflächen; nach FINKELSTEIN (6) enthält es ½ Mol. H_2O, das bei 120° entweicht.

Neutrales Natriumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Na_2 + H_2O$; zerfliessliche Krystalle (43).

Saures Natriumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2HNa + \frac{1}{2}H_2O$ (6), krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in wasserklaren, luftbeständigen Krystallen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Nach SHADWELL (44) krystallisirt das Salz mit 1 Mol. H_2O in dicken, rhombischen Prismen.

Bariumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Ba + 2H_2O$. Chlorbarium erzeugt in einer Malonsäurelösung erst nach Zusatz von Ammoniak einen flockigen oder voluminösen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag, wahrscheinlich des wasserfreien Salzes (6, 7). In viel heissem Wasser gelöst krystallisiren warzige oder kugelige Aggregate von seiden- oder atlasglänzenden Nädelchen. Die Krystalle verlieren weder bei 120° (7), noch bei 150° (6) ihr Krystallwasser. Nach PINNER (13) soll 1 Mol. H_2O bei 100° entweichen, das andere auch bei 150° noch nicht. 100 Thle. Wasser lösen 0·1794 Thle. wasserfreies Salz bei 10°, 0·3265 Thle. bei 80° (25).

Calciumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet monokline (42), farblose, stark glänzende flachprismatische Krystalle, meist vielfach aggregirt. Nach FINKELSTEIN (6) gelatinöser Niederschlag, der aus viel Wasser in kleinen, seideglänzenden Nädelchen sich abscheidet; in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in heissem Wasser schwer löslich. 100 Thle. Wasser lösen 0·3297 Thle. wasserfreies Salz bei 10°, 0·4791 Thle. bei 80° (25).

Magnesiumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Mg$ (6), scheidet sich je nach Temperatur und Concentration als fein- bis grobkörniges Krystallpulver ab mit ½, 1 und 2 Mol. Krystallwasser.

Zinksalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Zn + 2H_2O$ (42), monokline, sehr klare, farblose, stark glänzende, prismatische Krystalle. Nach FINKELSTEIN (6) kleine, farblose Krystalle mit 2½ Mol. Krystallwasser.

Mangansalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Mn + 2H_2O$ (42), bildet rhombische, sehr kleine, stark glänzende, prismatische Krystalle. Nach FINKELSTEIN (6) kleine, blassrothe, vierseitige Prismen, die ihre beiden Moleküle Krystallwasser erst bei 150° verlieren.

Kobaltsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Co + 2H_2O$; ein in Wasser schwer lösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen violett wird und bei 150° alles Wasser verliert (6). Nach HAUSHOFER (42) krystallisirt es monoklin in himbeerrothen Krusten und Aggregaten von sehr kleinen, glänzenden Krystallen.

Nickelsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Ni + 2H_2O$ (6), blaugrünes, sandig anzufühlendes, krystallinisches Pulver, das aus mikroskopischen Würfeln besteht; verliert das Krystallwasser erst bei 170°, sich dabei grünlich-gelb färbend.

Cadmiumsalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Cd + 4H_2O$ (42), monokline, scharfprismatische, tafelförmige, luftbeständige Krystalle; mit 12 Mol. H_2O triklin (45). Nach FINKELSTEIN (6) zähe, allmählich bei 100° trocknende, an der Luft zerfliessliche Masse.

Bleisalz, $CH_2(CO_2)_2Pb$, wird aus Malonsäurelösung mittelst essigsaurem Blei als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, der nach einiger Zeit, besonders rasch beim Erwärmen, dicht und krystallinisch wird; krystallwasserfrei.

Kupfersalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Cu + 3H_2O$, bildet rhombische, glänzende, blaue Krystalle (42) von der Farbe des Kupfervitriols (6).

Ein basisches Salz entsteht als blaugrüner, pulvriger Niederschlag in einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung mittelst essigsaurem Kupferoxyd.

Silbersalz, $CH_2\cdot(CO_2)_2Ag_2$, weisser, voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird und dann unter dem Mikroskop als ein Aggregat kleiner, schlecht ausgebildeter Nadeln (7) oder als eigenthümlich zerfressene Prismen (3) erscheint. Fast unlöslich in kaltem Wasser; beim Kochen der Lösung soll essigsaures Silber entstehen (7). Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen (6, 7). Einwirkung von Jod auf malonsaures Silber (46).

Quecksilbersalz. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in einer Malonsäurelösung einen beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag (6).

Malonsäure-Dimethylester, $CH_2 \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_2$, wurde erhalten aus malonsaurem Silber und Jodmethyl (47).

Leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, die von Wasser allmählich zersetzt wird. Siedep. 175—180°; bei —14° noch nicht fest. Spec. Gew. = 1·135 bei 22° (47); = 1·16028 bei 15°; = 1·15110 bei 25° (48).

Malonsäure-diäthylester, $CH_2 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$, wurde zuerst dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Malonsäure in wenig absolutem Alkohol mittelst Salzsäuregas (6).

Darstellung. 1. Man übergiesst 150 Grm. scharf getrocknetes Calciummalonat mit 400 Grm. absolutem Alkohol, übersättigt mit Salzsäuregas, erhitzt am Rückflusskühler, sättigt nochmals mit Salzsäure, verdunstet den Alkohol möglichst, neutralisirt annähernd mit Soda, fällt mit Wasser und erhält so gegen 70 % des Esters (21). 2. Direkt aus cyanessigsaurem Kali erhält man den Ester folgendermaassen: Je 250 Grm. Chloressigsäure löst man in der doppelten Menge Wasser, neutralisirt mit 187 Grm. Kaliumcarbonat, setzt 175 Grm. Cyankalium zu und erwärmt bis zum Eintritt der lebhaften Reaction. Man dampft dann möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein eintauchendes Thermometer ca. 135° zeigt, lässt unter Umrühren erkalten, übergiesst das zerkleinerte Produkt mit $\frac{3}{5}$ seines Gewichtes Alkohol und sättigt unter Erwärmung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit Salzsäure. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, Aether zugefügt, die abgehobene Schicht getrocknet und rectificirt (49).

Der Malonsäurediäthylester, gewöhnlich kurzweg der Malonsäureester genannt, bildet eine farblose, dünnflüssige, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch und bitterem Geschmack, die unzersetzt bei 195° siedet (6, 21). Spec. Gew. = 1·068 bei 18°, bezogen auf Wasser von 15° (21); = 1·06104 bei 15°; = 1·05248 bei 25° (48). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° geht er unter Abspaltung von Kohlensäure über in Essigsäureester resp. Essigsäure (50).

Im Malonsäureester kann der Wasserstoff der Methylengruppe — ähnlich wie im Acetessigester — leicht in Folge des Einflusses der beiden Carbonylgruppen durch Natrium ersetzt werden; man erhält so Mono- und Dinatriummalonsäureester. Ersterer geht mit Jod unter Abscheidung von Jodnatrium über in Acetylentetracarbonsäureester, $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, letzterer in Dicarbintetracarbonsäureester, $C(CO_2 \cdot C_2H_5) = C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (51). Das Natrium kann leicht durch organische Radicale vertreten werden. Man erhält so die Homologen der Malonsäure (s. d.), wie überhaupt substituirte Malonsäuren, so aus Natriummalonsäureester mit Aethylenbromid die Aethylenmalonsäure (α-Trimethylendicarbonsäure), mit Trimethylenbromid die Tetramethylencarbonsäure. Dinatriummalonsäureester (2 Mol.) liefert mit Chloroform (1 Mol.) beim Erwärmen unter Austritt von Chlornatrium den Natriumdicarboxyglutaconsäureester, welcher beim Verseifen mit Kali oder Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung übergeht in die Glutaconsäure, $CO_2H—CH_2—CH = CH — CO_2H$ (52). Beim Erwärmen von Malonsäureester mit Jodäthyl und fein gekörntem Zink entsteht Diäthylmalonsäureester (53). Chlor wirkt leicht substituirend auf Malonsäureester unter Bildung von Chlormalonsäureester. Dem Acetessigester ähnlich verhält sich der Malonsäureester auch gegenüber Aldehyden (s. Malonsäure). Beim Erhitzen von Natriummalonsäureester auf höhere Temperatur bildet sich Phloroglucintricarbonsäureester, der durch Verseifen und Abspalten der Carboxylgruppen übergeht in Phloroglucin (54).

Der Malonsäureester hat sich, ähnlich dem Acetessigester, als sehr reactions-

fähiger Körper erwiesen, als ergiebiges Ausgangsmaterial bei zahlreichen Synthesen (Malonester-Synthesen).

Mononatriummalonsäureester, $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$, scheidet sich in weissen, glänzenden Krystallnadeln ab beim Verdunsten des Gemenges einer 10 proc. alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit der dem Natrium entsprechenden Menge Malonsäureester (55).

Dinatriummalonsäureester, $CNa_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (51), wird abgeschieden auf Zusatz von Malonsäureester (1 Mol.) zu einer Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) in der eben hinreichenden Menge Alkohol.

Feines, leichtes, weisses Pulver nach raschem Abpressen und Waschen mit Aether; sehr leicht zersetzlich.

Malonsäure-monoäthylester. Das Kaliumsalz, $CH_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2K}$, dieses sauren Esters entsteht aus dem neutralen Ester durch Behandeln mit Kalihydrat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (56).

Darstellung. Eine Lösung von 25 Grm. Malonsäurediäthylester in 100 Cbcm. absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8·7 Grm. Kalihydrat, gelöst in ca. 100 Cbcm. absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt. Man lässt stehen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, kocht auf und filtrirt heiss; auf dem Filter bleibt malonsaures Kali, aus dem Filtrat krystallisirt das Kaliumsalz des sauren Esters (70—80 §) (57).

Dieses Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in grossen, platten Nadeln, die schon bei 100° geringe Zersetzung erleiden. Die Einwirkung von Brom auf eine conc. wässrige Lösung desselben bei 70—80° verläuft analog der auf Malonsäure selbst; es entstehen Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und gebromte Essigester (57).

Auch das Calciumsalz, sowie das unbeständige Silbersalz krystallisiren.

Das Chlorid, $CH_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCl}$, entsteht aus dem Kaliumsalz beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid als eine Flüssigkeit, die bei 170—180° siedet und mit Wasser leicht Zersetzung erleidet (56).

Malonsäurechlorid (43) konnte nach den gebräuchlichen Methoden noch nicht dargestellt werden; ebensowenig

Malonsäureanhydrid (43, 58).

Malononitril, $CH_2(CN)_2$ (59), entsteht beim Erhitzen von Cyanacetamid (1 Mol.) (in geringer Ausbeute auch von Malonamid) mit Phosphorsäureanhydrid.

Krystallinische, farb- und geruchlose Masse, welche bei 29—30° schmilzt, bei 218—219° siedet und durch andauerndes Erhitzen sich wahrscheinlich polymerisirt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Conc. Salzsäure spaltet in Malonsäure und Ammoniak, beim Erhitzen auf 150° in Chloressigsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Mit Silbernitrat entsteht in wässriger Lösung eine weisse Fällung, wahrscheinlich $CAg_2(CN)_2$.

Malonamid, Malonylamid, $CH_2{<}^{CONH_2}_{CONH_2}$, bildet sich beim Eindampfen (60), reichlicher beim Digeriren (47, 61) von Malonsäurediäthylester (besser Methylester) (62) mit Ammoniak, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in silberglänzenden Nadeln und ist in absolutem Alkohol, sowie in Aether ganz unlöslich. Löslich in 12 Thle. Wasser bei 8° (62). Schmelzp. 170°. Beim Kochen mit viel Wasser unter Zusatz von Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Malonaminsäure (47).

Quecksilberverbindung, $CH_2 \cdot (CONH_2)_2Hg$; weisser, schwerer, amorpher Niederschlag, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (61).

Sym. Dimethylmalonamid, $CH_2(CONHCH_3)_2$, entsteht aus Malonsäureester durch

Schütteln mit Methylaminlösung (61). Krystallisirt aus Benzol in kleinen, platten, an der Luft zerfliesslichen Nadeln. Schmp. 128° (61), 136° (63). Giebt beim Behandeln mit conc. Salpetersäure in geringer Ausbeute

Sym. Dinitrodimethylmalonamid, $CH_2[CON(CH_3 \cdot NO_2)]_2$. Farblose Prismen, löslich in Alkohol. Schmp. 150° (63).

Sym. Diäthylmalonamid, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$ (64); durchsichtige, sechsseitige Tafeln, nach dem Trocknen fettglänzende Schuppen. Schmp. 149°.

Aethylenmalonamid, $CH_2 \langle {CONH \atop CONH} \rangle C_2H_4$ (61), aus Malonsäureester und Aethylendiamin. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Malonanilid, $CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ (61, 65), aus Malonsäureester (1 Mol.) und Anilin, (2 Mol.). Nadeln; Schmp. 223°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Sym. Malontribromanilid, $CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3)_2$ (57); seidenglänzende Nadeln. Schmp. 145—146°.

Malonanilidsäure (Malonanilsäure), $COOH—CH_2—CONHC_6H_5$ (61), erhält man durch Erhitzen gleicher Mol. Anilin und Malonsäure auf 105° (40).

Das Kalksalz, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2COO)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$, bildet zu Rosetten vereinigte Nadeln (61).

Silbersalz; weisse Nädelchen (61).

Der Aethylester entsteht aus dem Chlorid des sauren Malonsäureesters und Anilin (66); Schmp. 38—39°.

Monophenylmalonamid, $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_5$ (61), entsteht beim Erhitzen von Malonamid (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) auf 200—220°. Weisse, feine, verfilzte Nadeln; Schmp. 163°.

Sym. Dimethyldiphenylmalonamid, $CH_2 \cdot [CON(CH_3)(C_6H_5)]_2$ (61), aus Methylanilin und Malonamid (nicht dem Ester); farblose, rhombische Prismen. Schmp. 109°.

Malonylhydrazid, $CH_2(CONH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ (137), entsteht aus dem Malonsäureester, besser aus Malonamid beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 200—220°.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Durch Einwirkung von Phosgen auf dieses Hydrazid sollen zwei Carbonylgruppen eintreten an Stelle von 4 Atomen Wasserstoff (137).

Malon-o-toluidsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{1}{N}HCO \cdot CH_2CO_2H$ (67), aus o-Toluidin und Malonsäure bei 105—110°. Lange, farblose Nadeln; Schmp. 138—143°.

Das Kalksalz krystallisirt mit 3 Mol., das Barytsalz mit 1 Mol., das Kupfersalz mit 2 Mol. Krystallwasser.

Aethylester, lange, schmale Säulen; Schmp. 73—74°.

Malon-m-toluidsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{1}{N}HCO \cdot CH_2CO_2H$ (67), aus Malonsäure und m-Toluidin bei 105°; Schmp. 99—101°.

Malon-p-toluidsäure, $C_6H_4\overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{1}{N}H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (67), aus Malonsäure und p-Toluidin; lange, farblose Nadeln. Schmp. 146° resp. 156°.

Das Kalksalz krystallisirt mit $4\frac{1}{2}$ Mol., das Barytsalz mit 5 Mol., das Kupfersalz mit 2 Mol. Krystallwasser.

Der Aethylester bildet rhombische Tafeln; Schmp. 82—83°.

Malondibenzamsäure, $CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (68); weisses, unschmelzbares Pulver.

Aethoxymalonbenzamsäure, $CH_2 \langle {CO_2 \cdot C_2H_5 \atop CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}$ (68), schmilzt bei 172—173° und spaltet sich wenige Grade höher in Malondibenzamsäure und Malonsäureester.

Monochlormalonsäure, $CHCl(COOH)_2$. Ihr Aethylester entsteht beim Einleiten von Chlor in Malonsäureester.

Darstellung. Zu einer kalt gehaltenen Lösung von 25 Grm. Kalihydrat in 200 Grm. absolutem Alkohol bringt man 19 Grm. Chlormalonsäureester, worauf sofort das Ganze erstarrt

und monochlormalonsaures Kali (22 Grm.) abscheidet. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Chlormalonsäure (69).

Glänzende, harte, prismatische Krystalle, die über Schwefelsäure im Vacuum trüb und undurchsichtig werden, an der Luft rasch zerfliessen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Schmelzp. 133°. Bei längerem Erhitzen auf 180° zerfällt sie in Kohlensäure und Monochloressigsäure.

Silbersalz, weisser, krystallinischer Niederschlag; scheidet beim Erwärmen mit Salpetersäure Chlorsilber ab.

Monochlormalonsäurediäthylester, $CHCl(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich beim Einleiten von Chlor in den auf 70—80° erwärmten Malonsäureester (70).

Farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Siedep. 221°; spec. Gew. = 1 185 bei 20° gegen Wasser von 15°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit wässriger Salzsäure wird er äusserst langsam zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure und wahrscheinlich unter Bildung von Glycolsäure. Beim Verseifen mit Kali entsteht Oxymalonsäure (Tartronsäure). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht in der Kälte das Amid der Chlormalonsäure, bei 130—140° das Amid der Imidodimalonsäure (69). Beim Erhitzen mit der doppelten Menge Anilin am Rückflusskühler entsteht Anilido-Malonsäureanilid, $CONH(C_6H_5)-CH\cdot NH(C_6H_5)-CONH(C_6H_5)$ (70). Durch Einwirkung der Natriumverbindung des Malonsäureesters oder eines monosubstituirten Malonsäureesters wird Acetylentetracarbonsäureester erhalten resp. Monosubstitutionsderivate desselben (51). Mit Natriumalkoholat bildet sich

Natrium-chlormalonsäureester, $CClNa(CO_2C_2H_5)_2$ (71), welcher sich aus seiner alkoholischen Lösung durch Ligroïn in festem Zustande abscheiden lässt (72). Diese Natriumverbindung geht beim Erhitzen unter Abscheidung von Chlornatrium über in den Dicarbintetracarbonsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2\cdot C=C(CO_2C_2H_5)_2$ (72), welcher auch aus ihrer alkoholisch-ätherischen Lösung durch Zusatz von Jod in Aether gebildet wird (51), wahrscheinlich in Folge der Zersetzung des intermediär gebildeten Dichloracetylentetracarbonsäureesters durch das entstandene Jodnatrium.

Chlormalonamid, Chlormalonylamid, $CHCl(CONH_2)_2$ (70), entsteht aus dem Ester und alkoholischem Ammoniak in der Kälte. Harte, farblose Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton. Schmilzt bei 170° zu einem gelben Oel, das rasch wieder erstarrt und bei 175° unter Bräunung und Gasentwicklung sich zersetzt.

Imidodimalonamid, $NH\begin{matrix}\diagup CH(CONH_2)_2\\ \diagdown CH(CONH_2)_2\end{matrix}$ (69), entsteht beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammonik auf 130—140°. Krystallisirt aus heissem Wasser in prismatischen Krystallen, die bei höherer Temperatur nicht schmelzen, sondern verkohlen. Einmal wurde auch unter nicht genauer ermittelten Bedingungen

Amidomalonamid, $CHNH_2(CONH_2)_2$, erhalten; glasglänzende, prismatische Krystalle. Schmp. 182°.

Monobrommalonsäure, $CHBr(CO_2H)_2$, wird erhalten durch Reduction der Dibrommalonsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, wobei übrigens viel Malonsäure regenerirt wird (27).

Zerfliessliche Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Digeriren mit Silberoxyd Oxymalonsäure (Tartronsäure).

Barytsalz; vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Silbersalz, $CHBr(CO_2Ag)_2$; krystallinischer Niederschlag. Auch ein saures Silbersalz wurde erhalten in langen Nadeln.

Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, entsteht beim Eintragen von Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform (10—20 Thle.) (27).

Krystallisirt aus Aether in Nadeln und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 126°. Die wässrige Lösung der Säure ist beim Kochen beständig; beim Erhitzen mit Baryt entsteht Mesoxalsäure.

Ammoniumsalz, sehr leicht lösliche Krystallnadeln.

Das Baryumsalz zersetzt sich beim Kochen, wie auch alle anderen Salze der Säure.

Silbersalz; weisse, glänzende Blättchen.

Dibrommalonamid, $CBr_2(CONH_2)_2$ (57), entsteht bei tropfenweisem Zusatz der berechneten Menge Brom zu einer auf 70—80° erwärmten, wässrigen Lösung von Malonamid.

Krystallisirt aus conc. alkoholischer Lösung in derben, weissen Säulen, aus wässriger Lösung in Octaëdern; Schmp. 206°. In kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Beim Kochen mit Kalkmilch entsteht Ammoniak, Kohlensäure und Bromoform. Mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man das Ammoniumsalz der Mesoxalsäure.

Quecksilberverbindung, $C_3H_2N_2O_2Br_2Hg$, entsteht aus dem Bromamid und frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Amorphes, weisses, schweres Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dibromdimethylmalonamid, $CBr_2(CO\cdot NHCH_3)_2$, wie das vorige aus sym. Dimethylmalonamid (57). Weisse Nadeln, bei langsamem Abscheiden grosse, rhombische Krystalle.

Cyanmalonsäure. Ihr Diäthylester, $CH(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (74), bildet sich beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester.

Röthlich gelbes Oel, welches durch Destillation im Vacuum farblos erhalten wird. Siedep. 120—130° bei 25 Mill. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in alkoholischen Flüssigkeiten. Der Ester reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate unter Bildung von Salzen.

Das Natriumsalz, $CNa(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, warzige oder strahlige Masse (74).

Das Calciumsalz, $[C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen; in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Das Bleisalz, $[C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2Pb + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln und schmilzt bei 77—88° zu einer glasigen Masse (74).

Nitrosomalonsäure, $CNOH(CO_2H)_2$, entsteht aus Violursäure (75) bei 3—4stündigem Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. = ca. 1·2). Man säuert die bräunliche Flüssigkeit nach dem Erkalten schwach mit Essigsäure an, fällt zunächst mittelst wenig Alkohol beigemengten Farbstoff und im Filtrat hiervon mittelst mehr Alkohol das nitrosomalonsaure Kali als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Ihr Diäthylester bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester; die freie Säure erhält man durch Verseifen mit Kali, Ueberführen in das Silbersalz, Zersetzen desselben mittelst Salzsäure und Ausschütteln mit Aether (70). Auch aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin wurde sie dargestellt (76).

Krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim Verdampfen im Vacuum in glänzenden, prismatischen und in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, die im Exsiccator Krystallwasser verlieren und bei ca. 125—126° schmelzen unter Entwicklung von Kohlensäure und Blausäure. Die trockene Säure verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech mit zischendem Geräusch, aber ohne Knall (76). In wässriger Lösung ist sie sehr unbeständig und zerfällt schon bei ca. 40°, völlig beim Kochen in Kohlensäure und Blausäure. Unter dem Einfluss von conc. Salzsäure spaltet die Nitrosomalonsäure Hydroxylamin ab (77). Ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Kupfersalzen einen dunkelolivengrünen Niederschlag.

Kalisalz, $CNOH(CO_2K)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, fällt auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung als Oel, welches bald zu glänzenden, gut ausgebildeten, farblosen, monoklinen Prismen erstarrt (70, 75).

Bleisalz, $CNOH(CO_2)_2Pb + H_2O$; mikrokrystallinischer Niederschlag, in Wasser, selbst in heissem, wenig löslich (75).

Silbersalz, $CNOH(CO_2Ag)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, weisser, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 110°. Explodirt heftig beim Erhitzen (75, 76).

Aethylester, $CNOH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Malonsäurediäthylester (16 Grm.) und Natrium (2·3 Grm.). Er wird durch Wasser gefällt und bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt und das spec. Gew. 1·149 bei 15° besitzt. Kann nicht unzersetzt destillirt werden. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff. Natronlauge löst mit gelber Farbe; eine conc. wässrige Lauge verseift schon in der Kälte zu Nitrosomalonsäure. Mit Hilfe von Natriumalkoholat kann ein Wasserstoffatom des Esters durch Alkyl substituirt werden (s. Nitrosobenzylmalonsäure) (70).

Amidomalonsäure, $CH(NH_2)(CO_2H)_2$ (75), entsteht aus der Nitrosomalonsäure durch Reduction ihres Kaliumsalzes in wässriger Lösung mittelst Natriumamalgam; die Reaction wird schliesslich durch Kochen zu Ende geführt. Man säuert dann mit Essigsäure ganz schwach an, fällt mit Bleizucker und zersetzt den krystallinischen Niederschlag von amidomalonsaurem Blei mittelst Schwefelwasserstoff.

Ziemlich grosse, undeutlich ausgebildete, glänzende Prismen beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum; auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in glänzenden, feinen Nadeln ab. Verliert im Exsiccator allmählich sein Krystallwasser und schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure und Hinterlassen von Glycocoll. Auch in wässriger Lösung zerfällt sie beim Erwärmen glatt in dieselben Produkte. Von Oxydationsmitteln wird sie leicht und völlig zersetzt; nur Jod führt sie in wässriger Lösung über in Mesoxalsäure.

Die Alkalisalze der Amidomalonsäure sind in Wasser leicht löslich. Das Ammonsalz bildet glänzende, prismatische Krystalle. Die Metallsalze sind meist schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Das Bleisalz, $CH(NH_2)(CO_2)_2Pb$, scheidet sich aus conc. Lösung körnig-krystallinisch, aus verdünnter in feinen, glänzenden Nadeln ab.

Alkylsubstituirte Malonsäuren. Im Malonsäureester kann der Wasserstoff der Methylengruppe in Folge des Einflusses der Carbonylgruppen leicht durch Natrium vertreten werden und zwar wendet man zweckmässig eine 10proc. alkoholische Lösung der berechneten Menge Natriumalkoholat an. Hat man so den Mononatriummalonsäureester dargestellt, so bringt man denselben in Wechselwirkung mit derjenigen organischen Halogen-, am besten Jodverbindung, deren Radical man an Stelle des Wasserstoffs in den Malonester einführen will. Unter Bildung von Jodnatrium geht die Umsetzung sehr glatt und nahezu quantitativ von Statten.

$$\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\Na\end{matrix} + C_2H_5OH,$$

$$\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\Na\end{matrix} + JR = \begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\R\end{matrix} + NaJ.$$

Man erwärmt bis neutrale Reaction eintritt, verdunstet den Alkohol, versetzt mit Wasser, nimmt den Ester mit Aether auf, dunstet den Aether ab, trocknet den Rückstand und fractionirt; die meisten Ester sind unzersetzt destillirbar und zeigen nach ein- bis zweimaliger Rectification constanten Siedepunkt.

Soll in solch einfach alkylirtem Malonsäureester auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkylradical ersetzt werden, so ist die gleiche Operation zu wiederholen. Soll für die beiden Wasserstoffatome das nämliche Radical eingeführt werden, so kann man gleich anfangs die Ingredienzien in den Verhältnissen anwenden, dass auf 1 Mol. Malonester 2 Atome Natrium und 2 Mol. Jodalkyl kommen.

Aus den Estern erhält man durch Verseifen mit Kali die freien Säuren, wobei durchweg die monoalkylirten Ester sich schneller und leichter verseifen, als die dialkylirten. Die verseifte Masse neutralisirt man vortheilhaft mit Essigsäure oder Salzsäure, fällt mit Chlorcalciumlösung das meist schwerlösliche Calciumsalz, zerlegt dieses mit Oxalsäure und filtrirt die wässrige Lösung der Säure vom Calciumoxalat ab oder aber man zerlegt das Calciumsalz mit conc. Salzsäure und extrahirt die Säure mit Aether.

Die alkylsubstituirten Malonsäuren sind meist in Wasser lösliche, feste, krystallinische Körper, die bei 160—180° unter Abgabe von Kohlensäure übergehen in die entsprechenden einbasischen Säuren, in alkylsubstituirte Essigsäuren.

Alkylsubstituirte Malonsäuren, in welchen die beiden Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Radical vertreten sind, entstehen aus dem Malonester mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid oder auch aus Dinatriummalonsäureester mit Alkyldihalogeniden.

Methylmalonsäure, $CH(CH_3)(CO_2H)_2$ = Isobernsteinsäure (s. Bd. II, pag. 268). Ihr Ester entsteht aus Natriummalonsäureester und Jodmethyl.

Dimethylmalonsäure, $C(CH_3)_2(CO_2H)_2$ = β-Isobrenzweinsäure, wurde zuerst aus Bromisobuttersäureäther durch Ueberführung in das Cyanid und Verseifen desselben mit Kali oder Salzsäure dargestellt (126). Sie entsteht auch aus Dimethylbarbitursäure beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (127), sowie ihr Aethylester aus Methylmalonsäureester, Jodmethyl und Natriumalkoholat (128).

Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, sublimirt bei ca. 120° und schmilzt bei 185—186° unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung von Isobuttersäure. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und Aether. Gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig; kann mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne verdampft werden (126). Liefert mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid Dimethylbarbitursäure (128).

Natronsalz; verwitternde, kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Bariumsalz; dünne Nadeln. Calciumsalz; Warzen (126).

Zinksalz, $C_5H_6O_4Zn + H_2O$, krystallisirt in monoklinen Pyramiden mit 1 Mol. Krystallwasser, das es erst bei 150° und unter theilweiser Zersetzung verliert. 1 Thl. löst sich in 147 Thln. Wasser von 24° (128).

Bleisalz, $C_5H_6O_4Pb + \frac{1}{2}H_2O$, weisser, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich beim Kochen in weisse Schuppen verwandelt (126).

Silbersalz, $C_5H_6O_4Ag_2$; kleine, nadelförmige Krystalle (126).

Dimethylester; Siedep. 177—178° bei 753 Millim. Druck (129).

Diäthylester, $C(CH_3)(COC_2H_5)_2$; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 194·5°; spec. Gew. 0·9965 bei 25°, bezogen auf Wasser von 15° (128). Nach PERKIN (130) Siedep. 196·2—196·7° (corr.) und spec. Gew. 0·99356 bei 25°, 1·00153 bei 15°.

Dimethylmalonamid, $C(CH_3)_2(CONH_2)_2$, entsteht aus dem Diäthylester beim Erhitzen mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf 120°. Krystallisirt in Nadeln; Schmelzpunkt 196—198° (128).

s-Dimethylmalondimethylamid wird erhalten aus dem Ester oder dem Chlorid und Methylamin. Lange Nadeln; Schmp. 123° (129).

Dimethylmalontetramethylamid entsteht wie das vorige mittelst Dimethylamin. Schmp. 80° (129).

Aethylmalonsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (COOH)_2$, α-Isobrenzweinsäure. Sie entsteht aus dem α-Brombuttersäureester durch Ueberführung desselben mittelst Cyankali in die α-Cyanbuttersäure und Kochen der letzteren mit Kali (131, 132, 133). Ihr Aethylester wird erhalten aus Malonsäureester, Jodäthyl und Natriumalkoholat (134) oder durch Erhitzen von Malonsäureester und Jodäthyl mit granulirtem Zink (135).

Bei langsamer Krystallisation scheidet sich die Säure aus ihrer wässrigen Lösung in langen, wohlausgebildeten Prismen ab. Schmp. 111·5°; bei 160° tritt Zersetzung ein in Kohlensäure und Buttersäure. Auch in wässriger Lösung zersetzt sie sich beim Eindampfen, besonders bei Gegenwart von Salzsäure (133). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Alkalisalze geben zum Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure keinen Niederschlag mit Eisenchlorid (131). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anilin- resp. Toluidinsalz entstehen Chinolinderivate (136).

Kalisalz (133, 134); in Alkohol unlösliche Krystalle.

Natronsalz, krystallinische (134) oder körnige Masse (133). Verwittert an der Luft und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

Kalksalz, $C_5H_6O_4 \cdot Ca + H_2O$, verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 120° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das vorige.

Barytsalz (132); das neutrale Barytsalz, $C_5H_6O_4 \cdot Ba + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in feinen, glänzenden Prismen und ist schwer löslich in kaltem wie in heissem Wasser (135). Aus dem neutralen Salz entsteht mittelst Salzsäure ein saures Barytsalz, $(C_5H_7O_4)_2Ba + H_4O$, das in heissem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem und in undeutlichen, halbkugelig gruppirten Krystallen sich abscheidet (135).

Zinksalz, $C_5H_6O_4 \cdot Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$ (133), farblose, fast mikroskopisch kleine, sechsseitige Tafeln (131, 134). 1 Thl. löst sich in 456 Thln. Wasser (133).

Bleisalz, $C_5H_6O_4 \cdot Pb$; krystallinischer Niederschlag (131, 133).

Kupfersalz, $C_5H_6O_4 \cdot Cu + 3H_2O$; blaugrüne Tafeln (131).

Silbersalz, $C_5H_6O_4 \cdot Ag_2$; weisser Niederschlag (132), der sich auch beim Kochen nur wenig löst (133, 134).

Diäthylester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, wird erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl (133) oder aber aus Malonsäureester und Jodäthyl mittelst Natriumalkoholat (134) resp. granulirtem Zink (135).

Farblose, leicht bewegliche, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit; Siedep. 207° (134), 209° (51, 138). Spec. Gew. 1·008 bei 18° gegen Wasser von 15°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig in Wasser.

Aethylmalonamid, $C_2H_5CH(CO_2NH_2)_2$ (137), entsteht aus dem Diäthylester durch Schütteln mit wenig concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Krystallisirt aus Alkohol; Schmelzpunkt 207—208°.

Monophenyläthylmalonamid, $C_2H_5 \cdot CH{<}^{CONH_2}_{CONHC_6H_5}$ (137), bildet sich neben Aethylmalonanilid beim Erhitzen von Aethylmalonamid (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) auf 200 bis 220°, wird dem Gemenge durch Auskochen mit Wasser entzogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Schmp. 182°.

Aethylmalonanilid, $C_2H_5 \cdot CH(CONHC_6H_5)_2$ (137), wird erhalten aus dem Ester oder dem Amid der Aethylmalonsäure beim Erhitzen mit Anilin.

Krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln; Schmp. 213—215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Aethylmalonanilsäure, $C_2H_5 \cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CONHC_6H_5\end{smallmatrix}$ (137), erhält man durch mehrstündiges Kochen des rohen, in Wasser gelösten Monophenyläthylmalonamid mit Kalkmilch.

Schöne, weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol; Schmp. 150°.

Silbersalz, $C_{11}H_{12}NO_3Ag$; lichtempfindlicher, weisser Niederschlag.

Aethylmalonylhydrazid, $C_2H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5)_2$ (137), erhält man durch ca. viertelstündiges Erhitzen von Aethylmalonamid (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) auf 220°, Waschen des Reactionsproduktes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig.

Schöne, weisse Nadeln, die bei 233° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, gar nicht in Wasser. Durch Erhitzen des Hydrazids mit Phosgen in Benzol sollen zwei Carbonylgruppen eintreten an Stelle von 4H (137).

Aethylchlormalonsäure (83). Ihr Diäthylester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2C_2H_5)_2$, wird erhalten durch Chlorirung von Aethylmalonsäureester bei ca. 100° als farbloses, bei 228° siedendes Oel vom spec. Gew. 1·110 bei 17°. Beim Verseifen mit Kalilauge geht er über in Hydroxyäthylmalonsäure (Aethyltartronsäure), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Aethyljodmalonsäure (138).

Bromäthylmalonsäure, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, entsteht aus Aethylenmalonsäure und conc. Bromwasserstoffsäure (139).

Krystallisirt aus Chloroform in kleinen, warzenförmigen Krystallen; Schmp. 116—117°. Schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in Wasser; in wässriger Lösung tritt, besonders beim Kochen, Zersetzung ein, und es bildet sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff das Anhydrid der Oxyäthylmalonsäure, Carbobutyrolactonsäure, $C_5H_6O_4$.

Diäthyl-malonsäure, $C(C_2H_5)_2(CO_2H)_2$, isomer mit Pimelinsäure, entsteht durch Verseifen ihres Diäthylesters mittelst conc. alkoholischem Kali auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Man stellt das Kalksalz dar, zerlegt dies mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (78).

Krystallisirt in Prismen, die bei 121° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol Aether und Wasser. 100 Thle. Wasser von 16° lösen ca. 65 Thle. der Säure. Bei 170—180° zerfällt sie in Kohlensäure und Diäthylessigsäure. Durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser liefert sie Kohlensäure, Diäthylessigsäure und Diäthoxalsäure, sowie wahrscheinlich Zersetzungsprodukte der letzteren.

In der neutralen wässrigen Lösung ihres Ammoniumsalzes geben Chlorbarium und Chlorcalcium nur bei starker Concentration, besonders beim Erwärmen, Zinksulfat nach längerem Stehen, sogleich beim Erwärmen, Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat sogleich weisse, krystallinische Niederschläge.

Das Kalksalz, $C(C_2H_5))_2(CO_2)_2Ca$, dargestellt durch Erhitzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, ist krystallinisch und wasserfrei.

Der Diäthylester, $C(C_2H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht aus dem Malonsäureester durch Einwirkung von Natrium in Alkohol und Jodmethyl, sowie auch beim Erhitzen von Malonsäureester (1 Mol.) und Jodäthyl (4 Mol.) mit granulirtem Zink (53).

Farblose, ölige Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch. Siedep. 223°; spec. Gew. = 0·990 bei 16° gegen Wasser von 15°.

Aethylmethylmalonsäure, $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2H)_2$, isomer mit Adipinsäure, entsteht durch Verseifen ihres Diäthylesters, welcher gebildet wird bei Einwirkung von Jodmethyl und dann Jodäthyl auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (78). Ausserdem wurde sie erhalten neben sym. Dimethylbernsteinsäure beim Erhitzen von Pyrocinchonsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure oder bei langsamer Reduction dieses Anhydrids mittelst Natriumamalgam (79).

Weisse, prismatische Krystalle, die bei 118° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Aethylmethylessigsäure.

Silbersalz, $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2Ag)_2$; weisses, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in Wasser.

Der Diäthylester, $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2C_2H_5)_2$, stellt eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei 207—208° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0·994 besitzt.

Propylmalonsäure, $CH(C_3H_7)(CO_2H)_2$, farblose Krystalle; Schmp. 86° (80).

Diäthylester, $CH(C_3H_7)(CO_2C_2H_5)_2$; Siedep. 221°.

γ-Brompropylmalonsäure, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (81), bildet sich wahrscheinlich beim Auflösen von Allylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure, geht aber allmählich schon beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung, rasch beim Kochen in das Lacton (Carbovalerolacton) der unbeständigen Oxypropylmalonsäure über.

γ-δ-Dibrompropylmalonsäure, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, entsteht aus Allylmalonsäure und Brom, beide in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig gelöst (81).

Sternförmig gruppirte Krystallnadeln; Schmp. 119—121°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Aether. Verliert leicht ein Atom Brom bei Gegenwart von Wasser. Beim Kochen mit Barytwasser oder beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht

Dioxypropylmalonsäure, $CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, die in kalter wässriger Lösung beständig, beim Erwärmen aber unter Wasserabspaltung in eine einbasische Lactonsäure übergeht.

Isopropylmalonsäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)_2$, entsteht durch Verseifen ihres Diäthylesters mit Aetzkali (78).

Weisse, meist aus wohlausgebildeten Prismen bestehende Krystallmasse; Schmp. 87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Isopropylessigsäure.

Das Silbersalz, $(CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2Ag)_2$, ist ein in Wasser fast unlösliches, weisses, krystallinisches Pulver, das gegen Licht sehr beständig ist.

Der Diäthylester, $(CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, wird gebildet aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Isopropyljodid (78).

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch. Siedep. 213 bis 214°. Spec. Gew. = 0·997 bei 20° gegen Wasser von 15°.

Butylmalonsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH(CO_2H)_2$, wurde erhalten aus dem α-Bromcapronsäureäthylester durch Kochen mit Cyankaliumnatrium in wässrigem Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali. Man isolirt die Säure mit Hilfe des Kalksalzes (82).

Krystallisirt aus Wasser in ziemlich dicken, prismatischen Krystallen. Schmp. 101·5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt sie und ihre Salze sich schön roth bis violett. Bei 140—150° zerfällt sie in Kohlensäure und Capronsäure.

Bariumsalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Ba$, krystallisirt wasserfrei in weissen Blättchen. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2·98 Thle. des Salzes.

Bleisalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Pb$, weisser, glänzender, aus krystallinischen Blättchen bestehender Niederschlag. Sehr schwer in Wasser löslich; 100 Thle. lösen 0·0112 Thle. bei 20°.

Silbersalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Ag_2$, sehr feinpulvriger, voluminöser Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 0·119 Thle. des Salzes.

Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Cu + H_2O$, ein aus hellblauen, fettglänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver. 100 Thle. Wasser von 22° lösen nur 0·0866 Thle. des Salzes.

Isobutylmalonsäure, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, erhält man durch Verseifen ihres Diäthylesters, welcher aus Natriummalonsäure und Isobutyljodid entsteht (83, 84).

In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallinische Substanz, die bei 107° schmilzt, bei höherer Temperatur sich unter Kohlensäureentwicklung

zersetzt. In der neutralen Ammonsalzlösung entstehen weisse, krystallinische Niederschläge durch Chlorcalcium, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Mercuronitrat.

Der Diäthylester, $(C_4H_9)CH(CO_2C_2H_5)_2$, ist eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·983 bei 17° und siedet bei 225°.

Chlorisobutylmalonsäure. Ihr Diäthylester, $(C_4H_9)CCl(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht aus dem Isobutylmalonsäureester durch Behandeln mit Chlor bei ca. 100° (83). Er siedet bei 245—247° und hat bei 15° das specifische Gewicht 1·091. Beim Verseifen desselben mit conc. wässriger Kalihydratlösung entsteht Isobutyltartronsäure, $(C_4H_9)C(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, welche ihrerseits beim Erhitzen auf 180° Kohlensäure abspaltet und übergeht in Isobutylhydroxyessigsäure, $C_4H_9)CH(OH)\cdot COOH$, die auch direkt entsteht aus dem Chlorisobutylmalonsäureester beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Pentylmalonsäure, $CH_3(CH_2)_4CH(CO_2H)_2$, isomer mit Korksäure, wird erhalten aus α-Bromoenanthsäureäthylester beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali (85).

Farblose, wasserhelle Prismen, die bei 82° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 129—140° in Kohlensäure und Oenanthsäure.

Bariumsalz, $(C_8H_{12}O_4)Ba$, fällt in undeutlich krystallinischen Flocken. 100 Thle. Wasser lösen 0·603 Thle. bei 16° und 0·66 Thle. bei 100°.

Calciumsalz, $(C_8H_{12}O_4)Ca$, weisses, krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen 0·044 Thle. bei 18°.

Strontiumsalz, $(C_8H_{12}O_4)Sr$, 100 Thle. Wasser lösen 0·091 Thle. bei 16°, 0·074 Thle. bei 100°.

Cadmiumsalz, $(C_8H_{12}O_4)Cd$, weisser, schwer löslicher Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen 0·0173 Thle. bei 18°.

Bleisalz, $(C_8H_{12}O_4)Pb$, weisser, feinkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen 0·008 Thle. bei 20°.

Silbersalz, $(C_8H_{12}O_4)Ag_2$, weisser, flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen 0·089 Thle. bei 18°.

Heptylmalonsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$, wird erhalten durch Verseifen ihres Diäthyläthers, welcher aus Natriummalonsäureester und secundärem Heptylbromid entsteht (86).

Krystallinisch; schmilzt bei 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Heptylessigsäure.

Der Diäthylester, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, siedet bei 263—265°. Bariumsalz und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge.

Dioctylmalonsäure, $(C_8H_{17})_2C(CO_2H)_2$. Ihr Diäthylester entsteht aus Malonsäureester beim Behandeln mit Natriumalkoholat und Octyljodür (78).

Fettige, krystallinische Masse, die aus heissem Benzol in farblosen, schön ausgebildeten Formen krystallisirt. Schmp. 75°. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, unlöslich in Wasser (Unterschied von den niederen Homologen). Spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht über in Dioctylessigsäure, $(C_8H_{17})_2\cdot CH\cdot CO_2H$.

Natriumsalz, krystallinisch, unlöslich in Wasser.

Kaliumsalz, seifenartige, in Wasser lösliche, weisse Masse.

Calciumsalz, $C_{19}H_{34}O_4Ca$; weiss, krystallinisch, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Der Diäthylester, $(C_8H_{17})_2C(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein farbloses Oel, das bei 338—340° siedet; spec. Gew. = 0·896 bei 18° gegen Wasser von 15°.

Cetylmalonsäure, $C_{16}H_{33}\cdot CH(CO_2H)_2$. Ihr Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Cetyljodür. Die Verseifung mit wässrigem Kali verläuft schnell (87).

Scheidet sich aus Alkohol in feinen Körnern ab mit krystallinischer Structur; Schmp. 120—121° (88). In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Schon gleich oberhalb des Schmelzpunktes entwickelt sie Kohlensäure und geht bei 150—180° vollständig in Dicetylessigsäure, normale Stearinsäure, über.

Silbersalz, $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$, weisser, voluminöser Niederschlag, völlig unempfindlich gegen Licht.

Der Diäthylester, $C_{16}H_{33}\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein bei ca. 300—360° übergehendes, sofort erstarrendes, farbloses Produkt.

Dicetylmalonsäure, $(C_{16}H_{33})_2C(CO_2H)_2$. Der Diäthylester entsteht aus Dinatriummalonsäureester und Jodcetyl (2 Mol.). Nach dem Verseifen mit Kali wird die Säure, wie die Cetylmalonsäure, mit Hilfe des Kalksalzes gereinigt (87).

Scheidet sich aus Alkohol in undeutlich krystallinischen Aggregaten ab, schmilzt bei 86—87° und ist in kaltem, absolutem Alkohol schwer löslich. Bei 150—170° wird sie glatt in Kohlensäure und Dicetylessigsäure, $C_{34}H_{68}O_2$, gespalten.

Silbersalz, flockiger, weisser Niederschlag.

Allylmalonsäure, $CH_2 = CH - CH_2 - CH(CO_2H)_2$. Ihr Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Jodallyl (78).

Krystallisirt in grossen, prismatischen Individuen (78), nach HAUSHOFER (89) in kleinen, rhomboëder-ähnlichen, lebhaft glänzenden, triklinen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol. Schmp. 103°. Spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Allylessigsäure. Löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung der sehr unbeständigen γ-Brompropylmalonsäure, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, die schon beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, rasch beim Erhitzen übergeht in γ-Oxypropylmalonsäure resp. deren Anhydrid, das Carbovalerolacton,

```
            O—————CO
            |     |
CH3—CH—CH2—CH—COOH
```

(81). Mit Brom in Schwefelkohlenstoff bildet sie Dibrompropylmalonsäure, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, welche beim Kochen mit Barytwasser in die beständigere Dioxypropylmalonsäure übergeht. (81).

Calciumsalz, $(C_6H_6O_4)Ca$; weisses, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser.

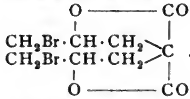
Silbersalz, $C_6H_6O_4Ag_2$, unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° unter Zersetzung; zersetzt und schwärzt sich auch beim Erwärmen mit Wasser.

Der Diäthylester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 119—121° siedet. Spec. Gew. = 1·017 bei 16° gegen Wasser von 15°.

Diallylmalonsäure, $(C_3H_5)_2C(CO_2H)_2$. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Dinatriummalonsäureester und Jodallyl (78). Die Reinigung der Säure geschieht durch Umkrystallisiren aus Aether und heissem Benzol. Entsteht auch durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Malonsäureester (53).

Weisse, langgestreckte, prismatische Krystalle oder Nadeln (78, 81), nach HAUSHOFER (90) kleine, farblose, lebhaft glänzende, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol, auch löslich in Chloroform, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 133°. Spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Diallylessigsäure, $(C_3H_5)_2CH\cdot COOH$. Beim

Behandeln mit einer conc. wässrigen Lösung von Bromwasserstoff entsteht, ähnlich wie bei der Monoallylmalonsäure, unter Anlagerung von Bromwasserstoff eine Dibromdipropylmalonsäure, die aber spontan sofort übergeht in das Anhydrid (Dilacton) der Dioxydipropylmalonsäure, das Nonodilacton (81). Mit Brom in berechneter oder stark überschüssiger Menge und in den verschiedensten Lösungsmitteln (Wasser, Eisessig, Aether, Chloroform) behandelt, entsteht stets und unter sofortiger spontaner Zersetzung der zu erwartenden Tetrabrom-dipropylmalonsäure ein Anhydrid (Dilacton) der Dibromdioxydipropylmalonsäure, das

Dibrom-nonodilacton,  .

Das Calciumsalz ist in Wasser, zum Unterschied von dem vorigen, leicht löslich. Silberalz, $C_9H_{13}O_4Ag_2$; weisses, krystallinisches Pulver, das ohne Zersetzung zu erleiden bei 100° getrocknet werden kann.

Der Diäthylester, $(C_3H_5)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 240° siedet. Spec. Gew. = 0·996 bei 14° gegen Wassser von 15°.

Benzylmalonsäure, $CH(CH_2 \cdot C_6H_5)(COOH)_2$. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Benzylchlorid und liefert beim Verseifen mit conc. Kali die Säure (78).

Krystallisirt aus Aether in wohlausgebildeten, angenehm aromatisch riechenden Krystallen des triklinen Systems, die bei 117° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol. Spaltet sich beim Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Benzylessigsäure d. i. Hydrozimmtsäure.

Silbersalz, $C_{10}H_8O_4Ag_2$, in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Der Diäthylester, $CH(C_7H_7)(CO_2C_2H_5)_2$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·077 bei 15°. Siedep. 300°.

Benzylchlormalonsäure. Ihr Diäthylester, $CCl(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich aus Chlormalonsäureester beim Behandeln mit Natriumäthylat und Benzylchlorür (91).

Farblose, ähnlich wie Benzylmalonsäureester riechende Flüssigkeit, die bei 305° unter theilweiser Zersetzung siedet, wesshalb man am besten im Vacuum destillirt; die Dämpfe reizen die Augen zu Thränen. Spec. Gew. = 1·150 bei 19° gegen Wasser von 15°. Beim Verseifen des Esters mit Kali oder Barythydrat entsteht Benzylhydroxymalonsäure (Benzyltartronsäure), daneben auch Zimmtsäure in kleiner Menge.

Nitrosobenzylmalonsäure, $C(NO)(C_7H_7)(CO_2H)_2$. Ihr Aethylester entsteht aus dem Nitrosomalonsäureester durch Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorür. Man verseift den Ester und gewinnt die freie Säure aus dem Silbersalz durch Zersetzen mit Salzsäure (70).

Krystallisirt in Blättchen, die bei 120° schmelzen unter Entwicklung von Kohlensäure und Blausäure und Bildung von Benzylalkohol. Wird durch Alkali nicht gespalten, durch Jodwasserstoff aber glatt unter Abspaltung von Jodbenzyl reducirt (76).

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_7O_5NK_2 + H_2O$, fällt beim Verseifen des Diäthylesters mit Kalilauge, Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol als ein bald in schönen, glänzenden Prismen erstarrendes Oel aus. Beim Erhitzen desselben auf 180° zersetzt es sich in Kohlensäure und Blausäure resp. deren Kaliumsalze, sowie wahrscheinlich in Benzylalkohol.

Der Diäthylester bildet ein Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist.

Benzylmethylmalonsäure, $(CH_3)(C_7H_7)C(COOH)_2$. Der Diäthylester entsteht aus Benzylmalonsäureester, Natriumalkoholat und Jodmethyl oder auch aus Natriummethylmalonsäureester und Benzylchlorür. Nach dem Verseifen des Esters mit conc. Kalilauge scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Benzylmethylmalonsäure als bald erstarrendes Oel ab, das man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt (78).

Krystalle, die bei 135° schmelzen. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und ein Homologes der Hydrozimmtsäure, die Benzylmethylessigsäure (α-Methyl-β-Phenylpropionsäure).

Der Diäthylester bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 297—303° (also wie Benzylmalonsäurediäthylester). Spec. Gew. = 1·064 bei 19° gegen Wasser von 15°.

Triphenylcarbinmalonsäureester. Ihr Diäthylester, $(C_6H_5)_3C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (92), entsteht aus Natriummalonsäureester und Triphenylcarbinbromür. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht β-Triphenylpropionsäure, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

o-Xylylendimalonsäureester (117), $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH = (CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH_2 - CH = (CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$. Die Natriumverbindung ist ein schwerer, weisser Niederschlag.

Bromdinitrophenylmalonsäure, (139). Ihr Aethylester, $C_6H_2(NO_2)_2 Br \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht aus Natriummalonsäureester und Tribromdinitrobenzol; blassgelbe, flache Nadeln oder kleine Blättchen. Schmp. 75°. Ganz unlöslich in Wasser.

Methylenmalonsäure, $CH_2 = C(CO_2H)_2$, wurde vergeblich darzustellen versucht aus Malonsäure mit Methylat und Eisessig (36).

Aethylidenmalonsäure, $CH_3 - CH = C(CO_2H)_2$, isomer mit Ita-, Citra- und Mesaconsäure und vielleicht identisch mit Crotakonsäure, konnte durch Verseifen ihres Aethylesters bisher noch nicht dargestellt werden.

Ihr Diäthylester, $CH_3 - CH = C(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich bei zweitägigem Erhitzen eines Gemisches von Malonsäurediäthylester (1 Mol.), Acetaldehyd (2 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1½ Mol.) unter Druck auf 100° (36). Aus dem Reactionsprodukt entfernt man zunächst durch langsames Abdestilliren den überschüssigen Aldehyd, dann den noch vorhandenen Malonsäureester. Aus dem Rückstand erhält man durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum zuerst und in hauptsächlichster Menge den Aethylidenmalonsäureester, dann den Aethylidendimalonsäureester.

Der Aethylidenmalonsäureester bildet eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherischem, entfernt etwas an Campher erinnernden Geruch und destillirt im Vacuum unzersetzt. Siedep. 115—118° bei 17 Millim. Druck, 118—120° bei 21 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·0435 bei 15°. Bei 1—2 tägigem Stehen des Esters mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Aldehyd, Malonsäure und eine Säure $C_5H_8O_5$ (Oxäthylmalonsäure). Anscheinend bildet sich Aethylidenmalonsäure beim Verseifen des Esters mit wässrig-alkoholischem Kali. Unterwirft man die erhaltenen freien Säuren, ein zähflüssiges Oel, der Destillation, so entweicht viel Kohlensäure und es geht das Anhydrid der Aethylidenessigsäure über.

Aethylidendimalonsäuretetraäthylester, $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$, entsteht neben dem vorigen und aus demselben durch Vereinigung mit Malonsäureester (36).

Dickflüssiges, fast geruchloses, schwach gelbliches Liquidum, nicht destillirbar bei gewöhnlichem Druck; unter 20 Millim. Druck destillirt es bei 209—212°. Beim Verseifen mit Kali, Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man nach Verdunsten des letzteren eine syrupöse, Neigung zum Festwerden zeigende Masse, die bei der Destillation Aethylidendiessigsäure liefert.

Trichloräthylidenmalonsäurediäthylester, $CCl_3-CH=C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von Malonsäureester, Chloral und Essigsäureanhydrid auf 150—160°. Farbloses, dickflüssiges Oel, welches unter 23 Millim. Druck bei 160—164° siedet (36).

Benzalmalonsäure, $C_6H_5\cdot CH=C(CO_2H)_2$ (37), wird dargestellt durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Malonsäure und Benzaldehyd mit dem halben Gewicht Eisessig oder auch aus ihrem Diäthylester durch Kochen desselben in kleinen Portionen (10 Grm.) mit Barytwasser und Zerlegen des gebildeten krystallinischen Barytsalzes mit Salzsäure.

Krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in farblosen, glasglänzenden, dicken und meist ziemlich kurzen Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem, auch leicht in Alkohol und Aceton, dagegen unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Schmilzt bei 195—196° unter Zersetzung und starkem Aufschäumen. Zerfällt beim Erhitzen auf 200—210° in Kohlensäure und Zimmtsäure; auch durch siedendes Wasser tritt Spaltung ein in die Componenten, Malonsäure und Benzaldehyd, zum kleineren Theil in Kohlensäure und Zimmtsäure. Natriumamalgam reducirt sie zu Benzylmalonsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. Brom wirkt auf die wässrige Lösung unter Bildung verschiedener Zersetzungsprodukte, darunter Kohlensäure und α-Bromzimmtsäure.

Die Salze sind durchweg gut krystallinisch und gegen siedendes Wasser weit beständiger als die freie Säure.

Das Calciumsalz bildet hübsche, sechsseitige Täfelchen, das Bariumsalz krystallisirt nur aus sehr conc. Lösung oder beim Erwärmen (93) in feinen Nadeln. Das Silbersalz, $C_{10}H_6O_4Ag_2$, ist ein weisser, gegen siedendes Wasser ziemlich beständiger und darin unlöslicher Niederschlag.

Der Diäthylester, $C_6H_5\cdot CH=C(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Malonsäurediäthylester und Benzaldehyd, sowie auch beim Erhitzen dieses Gemenges mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° während 8—10 Stunden. Man rectificirt im Vacuum.

Farb- und geruchlose, glycerindicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·1105 bei 15°. Destillirt im Vacuum unzersetzt unter dem Druck von 13—14 Millim. bei 196—200°, unter einem Druck von 30 Mill. bei 215—217°. Kleine Mengen lassen sich bei raschem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck destilliren und liegt dann der Siedepunkt bei 308—312°. Beim Verseifen mit Barytwasser liefert die Hauptmenge Benzalmalonsäure, ein Theil spaltet sich in Kohlensäure und Zimmtsäure, ein weiterer kleiner Theil in Malonsäure und Benzaldehyd. Verseift man bei gewöhnlicher Temperatur mittelst alkoholischem Kali, so bildet sich wahrscheinlich β-Aethoxylbenzylmalonsäure,

$$C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle O\cdot C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH(CO_2H)_2$$

Wird in der Kälte durch Salpetersäure nitrirt; es bildet sich o-Nitrobenzalmalonsäureester (21 Proc.) und p-Nitrobenzalmalonsäureester (48 Proc.) (94), die durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure verseift werden können.

o-Nitrobenzalmalonsäure, $(NO_2)(C_6H_4)CH=C(CO_2H)_2$, entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Eisessig, Malonsäure und Orthonitrobenzaldehyd auf 60° während 8 Stunden. Krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen.

m-Nitrobenzalmalonsäure, entsteht wie die vorige aus m-Nitrobenzaldehyd und schmilzt bei 205°.

p-Nitrobenzalmalonsäure; Schmp. 227° (95).

Furfuralmalonsäure, $C_4H_3O\cdot CH=C(CO_2H)_2$ (140). Ihr Diäthylester entsteht aus Furfurol und Malonsäureester beim Erhitzen mit dem anderthalbfachen der theoretisch nöthigen Menge Essigsäureanhydrid; durch Kochen des Esters mit alkoholischem Kali im Ueberschuss erhält man die Säure.

Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in derben Prismen, die sich auch in

Wasser und Aether ziemlich leicht lösen, dagegen unlöslich sind in Benzol, Ligroin und Chloroform; schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Säure in Kohlensäure und Furfuracrylsäure.

Die Salze, auch die der Schwermetalle, sind meist löslich in Wasser. Das Silbersalz, $C_8H_4O_5Ag_2$, ist ein auch in heissem Wasser unlöslicher, weisser, käsiger Niederschlag.

Der Diäthylester, $C_4H_3O \cdot CH = C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, ist ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel von ätherischem Geruch und scharf bitterem Geschmack, das bei 298° unter geringer Zersetzung siedet. Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nimmt in einer Kältemischung ohne zu erstarren eine harzartige Consistenz an.

Der Monoäthylester, $C_4H_3O \cdot CH = C\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, bildet sich stets und allein, wenn man den Diäthylester in gelinder Wärme kurze Zeit mit einem beliebigen Ueberschuss von alkoholischem Kali behandelt.

Krystallisirt aus Benzol in grossen, dicken, durchscheinenden rhombischen Säulen, die bei 102·5° schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Bei der Destillation entsteht Kohlensäure und Furfuracrylsäureester.

Silbersalz, $C_{10}H_9O_5Ag$; krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nädelchen.

Furfuralmalonylamid, $C_4H_3O \cdot CH = C(CONH_2)_2$ (140), bildet sich aus dem Diäthylester beim Stehen mit conc. wässerigem Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nädelchen, die bei 180° schmelzen. Ziemlich löslich in heissem Wasser, gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Furfurylmalonsäure, $C_4H_3OCH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (140), wird erhalten aus Furfuralmalonsäure durch Reduction in wässriger Lösung mittelst Natriumamalgam.

Krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 125° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Furfurpropionsäure.

Silbersalz, $C_8H_6O_5Ag_2$; unlöslicher, käsiger, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylenmalonsäure, α-Trimethylendicarbonsäure, Vinaconsäure, $\begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ | \quad \\ CH_2 \diagup \end{matrix} C(CO_2H)_2$, entsteht als Diäthylester bei der Einwirkung von Methylenbromid auf Natriummalonsäureester (96, 97).

Darstellung. Nach PERKIN (96) trägt man die Lösung von 9 Grm. Natrium in 90 bis 100 Grm. absolutem Alkohol unter Abkühlung in ein Gemisch von 30 Grm. Malonsäureester und 36 Grm. Aethylenbromid und erhitzt die Masse unter Druck auf 100° (20 Stunden). Nach Abdestilliren des Alkohols versetzt man den Rückstand mit Wasser, nimmt das abgeschiedene Oel mit Aether auf, verjagt den Aether und rectificirt. Beigemengten Malonsäureester entfernt man durch Ueberführen desselben in den hochsiedenden Benzylmalonsäureester mittelst Natriumalkoholat und Benzylchlorid. Der Ester wird mit ziemlich conc. alkoholischem Kali verseift, das Kalisalz mit Schwefelsäure zerlegt und die Säure mit Aether aufgenommen. Nach FITTIG und RÖDER (97) ist die Ausbeute noch besser bei Anwendung von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Malonsäureester.

Krystallisirt aus Chloroform in nadelförmigen Krystallen, aus Wasser, in dem sie leicht löslich ist, mit 1 Mol. H_2O in Prismen, die an der Luft verwittern. Nach HAUSHOFER (90) kleine, kurz säulenförmige, asymmetrische Krystalle. Schmp. 139° (97), 140—141° (96). Leicht löslich in Aether, noch leichter in Wasser. Bei der trocknen Destillation beginnt die Zersetzung schon wenig über dem Siedepunkt; es entsteht Kohlensäure, Butyrolacton und eine Säure $C_4H_6O_2$. Mit Bromwasserstoff bildet sie γ-Bromäthylmalonsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie über in γ-Oxyäthylmalonsäure.

Neutrales Bariumsalz, $C_5H_4O_4Ba$, aus dem Ammonsalz und Chlorbarium; krystallinisch (97).

Saures Bariumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Ba + 4H_2O$, erhält man mittelst kohlensaurem Baryt; prismatische Krystalle (97).

Neutrales Silbersalz, $C_3H_4O_4Ag_2$, aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat. Voluminöser Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in kleinen Nädelchen (97, 96).

Saures Silbersalz, $C_3H_3O_4Ag$, aus dem sauren Barytsalz und Silbernitrat. Lange Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser (97).

Aethylester, $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}\!>CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Farbloses, angenehm riechendes Oel, das bei 206—208° unter 720 Millim. Druck siedet (96).

Tetramethylendicarbonsäure, $CH_2<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>C(CO_2H)_2$ (98); ihr Diäthylester entsteht aus Dinatriummalonsäureester und Trimethylenbromid. Man verseift mittelst alkoholischem Kali, zerlegt das Kalisalz durch Schwefelsäure und nimmt die Säure mit Aether auf.

Krystallisirt aus Benzol oder Aether in glänzenden Prismen, die bei 154 bis 156° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, auch leicht in Aether und Benzol, ist dagegen nahezu unlöslich in Chloroform und Ligroin. Bei 210° zerfällt sie in Kohlensäure und Tetramethylenmonocarbonsäure.

Ammoniumsalz; lange, farblose Nadeln.

Silbersalz, $C_6H_6O_4Ag_2$; schwer löslicher Niederschlag.

Diäthylester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$; wasserhelles, nach Kampfer riechendes Oel, das bei 223—225° siedet.

Acetylmalonsäure. Der Diäthylester, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, entsteht aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester (100, 101) oder aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid (99).

Farbloses, bei 238—240° (100) nicht ganz ohne Zersetzung oder bei 239 bis 245° (101) siedendes Oel; spec. Gew. 1·080 bei 23°. Kann nicht verseift werden ohne Zersetzung in Kohlensäure, Alkohol, Aceton und Essigsäure.

Propionylmalonsäureester, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$; (99) farblose, bei 239—242° siedende Flüssigkeit.

Butyrylmalonsäureester, $C_3H_7\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (99), siedet bei 247—252° nicht ganz unzersetzt.

o-Nitrobenzoylmalonsäureester, $\overset{2}{N}O_2\cdot C_6H_4\cdot \overset{1}{C}O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (102), entsteht bei Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf den in Aether oder Ligroin suspendirten Natriummalonsäureester. Krystallisirt; schmilzt bei 92° und zersetzt sich bei 100°.

Phtalylmalonsäureester (125). Bei der Einwirkung von Phtalylchlorür (auch Phtalsäureanhydrid) auf Natriummalonsäureester in ätherischer Lösung entstehen als Hauptprodukte: Phtalylmalonsäureester, Phtalyldimalonsäureester und Phtaloxyldimalonsäureester.

Phtalyldimalonsäureester, $C_6H_4\cdot C_2O_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen; Schmp. 48·5°. Durch Alkalien wird er zu Phtalyldiessigsäure verseift.

Phtaloxyldimalonsäureester, $C_6H_4\cdot C_2O[C(CO_2C_2H_5)_2]_2$, krystallisirt aus Alkohol in zerbrechlichen Prismen, aus Aether in zarten Nadeln. Schmp. 106° resp. 116·5°, je nach schnellerem oder langsamerem Erhitzen.

Phtalylmalonsäureester, $C_6H_4\cdot C_2O_2:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Aether in kurzen, flächenreichen, glänzenden Prismen von oft bedeutender Grösse. Schmp. 74·5°. Wird beim Erhitzen mit Alkali oder Wasser in die Componenten gespalten. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig geht er über in

Benzylmalonsäureester-orthocarbonsäure. Durch Verseifen mit Kali erhält man hieraus die

Benzylmalon-orthocarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, welche aus Wasser in kleinen, glasglänzenden Prismen krystallisirt. Sintert bei 160° und schmilzt langsam bei 170° unter Kohlensäureentwicklung; bei längerem Erhitzen auf 190° hinterbleibt Hydrozimmt-orthocarbonsäure.

Silbersalz, $C_{11}H_7O_6Ag_3$; krystallinischer Niederschlag.

Benzylmalonsäureester-orthocarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, krystallisirt in haardünnen Nadeln, die auf dem Filter verfilzen. Ausserordentlich leicht löslich in Aether; Schmp. 86°.

Natriumsalz, $C_{15}H_{17}O_6Na$; feine, hygroscopische Nadeln.

Silbersalz, $C_{15}H_{17}O_6Ag$; krystallisirt aus Wasser in zarten, biegsamen Nädelchen.

Der Triäthylester entsteht aus dem Silbersalz und Jodäthyl; dickliches Oel, das bei 250° unter 45 Mill. Druck unzersetzt destillirt.

Anhang.

Methenyltricarbonsäure, Formyltricarbonsäure, ist nur als Triäthylester, $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$, bekannt, welcher entsteht aus Natriummalonsäureester beim Erwärmen mit Chlorkohlensäureester und Benzol (101).

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 253° siedet und bei 19° das spec. Gew. 1·100 hat gegen Wasser von 15°. Beim Abkühlen erstarrt sie zu langen Nadeln oder Prismen, die bei 29° schmelzen. Beim Verseifen des Esters mit Alkali entsteht Malonsäure. Mit Chlor entsteht Chlormethenyltricarbonsäuretriäthylester.

Aethenyltricarbonsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, entsteht beim Kochen von Acetylentetracarbonsäureester mit Salzsäure oder Kalilauge (103) oder als Triäthylester aus Natriummalonsäureester und Monochloressigsäure (104, 105).

Weisse, krystallinische Masse, die aus Wasser in kleinen, harten Prismen krystallisirt. Schmp. 159° (104, 105), bei welcher Temperatur Kohlensäure abgespalten wird. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Benzol.

Natriumsalz; weisse, krystallinische, hygroskopische Masse.

Kaliumsalz; krystallisirt aus Wasser in schönen, rhombischen Tafeln.

Calciumsalz, $(C_2H_3(CO_2)_3)_2Ca_3$; spröde, glasige Masse, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Zinksalz, $[C_2H_3(CO_2)_3]_2Zn_3 + 2H_2O$; durchsichtige Krystalle.

Silbersalz, $C_2H_3(CO_2)_3Ag_3$; in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Triäthylester, $CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; siedet unter geringer Zersetzung bei 278°. Spec. Gew. 1·089 bei 17° gegen Wasser von 15°. Mit Natriumalkoholat bildet er den Natriumäthenyltricarbonsäureester, der mit Alkyljodiden substituirte Aethenyltricarbonsäureester liefert.

Chloräthenyltricarbonsäuretriäthylester, $CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2C_2H_5)_2$ (104), entsteht beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester.

Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung zwischen 288—295° siedet. Auch im Vacuum erleidet der Ester beim Destilliren theilweise Zersetzung und siedet bei 205—215° unter 160 Millim. Druck. Spaltet sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure in Kohlensäure, Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit wässrigem Kali entsteht Kohlensäure und Aepfelsäure, mit alkoholischem Kali aber

Aethoxyäthenyltricarbonsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

β-Methyl-Aethenyltricarbonsäure, Propenyltricarbonsäure,

$$CO_2H \cdot \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - CH(CO_2H)_2.$$

Ihr Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Brompropionsäureäthylester (106), der Methyldiäthylester aus Natriummalonsäureester und α-Chlorpropionsäuremethylester (106).

Die freie Säure bildet einen krystallinischen Körper, schmilzt bei 146° unter Gasentwickelung und zerfällt bei 165—170° in Kohlensäure und Brenzweinsäure.

Der Triäthylester ist ein bei 269—271° siedendes, farbloses Oel von wenig charakteristischem Geruch; bei 20 Millim. Druck siedet er bei 178—180°. Spec. Gew. = 1·092 bei 16° gegen Wasser von 15°. Wird von conc. Kalilauge leicht verseift, zerfällt durch Kochen mit wässriger Salzsäure in Kohlensäure und Brenzweinsäure. Bei kurzem Stehen mit Natriumalkoholat entsteht $CO_2Na \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (51).

Methyldiäthylester, $CO_2 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, stellt ein farbloses, wenig riechendes Oel dar. Siedep. 267—268°; spec. Gew. = 1·079 bei 15° gegen Wasser von 4°.

Propyläthenyltricarbonsäure, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CO_2H \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H)_2$ (107). Ihr Triäthylester entsteht aus Aethenyltricarbonsäureester, Natriumalkoholat und Propyljodid; seine Verseifung geschieht mit alkoholischem Kali.

Die freie Säure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp. 148°. Spaltet bei 175—180° Kohlensäure ab und liefert Propylbernsteinsäure, daneben Spuren von Buttersäure.

Der Triäthylester siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung; spec. Gew. 1·052 bei 13° gegen Wasser von 15°.

Isopropyläthenyltricarbonsäure, $\begin{matrix} (CH_3)_2 \cdot CH \\ CO_2H \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H)_2$ (107). Ihr Triäthylester entsteht aus Aethenyltricarbonsäureester, Natriumalkoholat und Isopropyljodid.

Die freie Säure schmilzt unter Abspaltung von Kohlensäure bei 145° (108).

Aethylidenäthenyltricarbonsäure, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CO_2H \end{matrix} \!\!\gg\! C \cdot CH(CO_2H)$ (109). Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Chlorcrotonsäureester und wird mittelst Kali verseift.

Die Säure krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 185°.

Silbersalz, $C_7H_5O_6Ag_3$; flockiger Niederschlag.

Monoäthylester, $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O$, entsteht beim Verseifen des Triäthylesters mit ungenügender Menge von Kali. Trikline Krystalle, die im Exsiccator 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Schmp. 70°, nach Verlust der 2 Mol. H_2O 145°.

Der Triäthylester siedet bei 285—287°.

Allyläthenyltricarbonsäure, $\begin{matrix} (C_3H_5) \\ CO_2H \cdot CH \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H)_2$ (110). Der Triäthylester entsteht durch Einführen von Allyl in den Aethenyltricarbonsäureester.

Krystallisirt und schmilzt bei 151°. Das Baryumsalz ist unlöslich in Wasser. Beim Verdunsten einer Lösung der Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Dicarbocaprolactonsäure.

Isoallylentetracarbonsäure, $(CO_2H \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (111). Ihr Teträthylester entsteht aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Monochloressigester.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen. Schmilzt bei 151° unter Abgabe von Kohlensäure, bei fortgesetztem Erhitzen hinterbleibt Tricarballylsäure.

Bleisalz, $C_7H_4O_8Pb_2 + H_2O$; Niederschlag, der bei 100° ½ Mol. Krystallwasser verliert.

Zinksalz, $C_7H_4O_8 \cdot Zn_2 + 3H_2O$; glasig krystallinische Masse.

Der Triäthylester ist ein farbloses Oel, das bei 295° unter geringer Zersetzung siedet; unter 20 Millim. Druck siedet es völlig unzersetzt bei 200°. Spec. Gew. 1·102 bei 15°.

α-Carbopimelinsäure, $\frac{(CH_3)_2CH}{CO_2H}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (112). Ihr Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Bromisovaleriansäureäthylester; man verseift mittelst conc. alkoholischem Kali in der Kälte.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen und oberhalb dieser Schmelztemperatur in Kohlensäure und Pimelinsäure zerfallen.

Das Bariumsalz fällt voluminös, kleisterartig.

Der Triäthylester siedet bei 276—278°.

Dicarboxylglutaconsäure, $(CO_2H)_2\cdot CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$ (113). Die Natriumverbindung des Tetraäthylesters entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Dinatriummalonsäureester und Chloroform; durch Zerlegen mit Salzsäure erhält man den

Tetrăthylester, ein in Wasser unlösliches Oel, das unter theilweiser Zersetzung bei 270 bis 280° siedet; spec. Gew. = 1·131 bei 15°. Er zerfällt mit Salzsäure in Kohlensäure, Glutaconsäure und Monocarboxylglutaconsäure; auch beim Kochen mit Natronlauge entsteht Glutaconsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Dicarboxyglutarsäure.

Natrium-dicarboxylglutaconsäure-tetrăthylester, $(CO_2\cdot C_2H_5)_2CNa\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)_2$; hellgelbe, glänzende Prismen. Schmilzt oberhalb 260°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die entsprechende Calciumverbindung, $(C_{15}H_{21}O_8)_2Ca$, ist hellgelb, krystallinisch und in Wasser sehr schwer löslich.

Methyldicarboxyglutaconsäureester, $(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CH_3)\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, aus der Natriumverbindung und Jodmethyl bei 150—160°. Oel. Giebt beim Verseifen mit Kali Methylglutaconsäure.

Benzyldicarboxylglutaconsäureester, $(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, entsteht mittelst Benzylchlorür wie der vorige. Krystallisirt in glasglänzenden, scharfbegrenzten Rechtecken; Schmp. 78°. Giebt beim Verseifen mit conc. Natronlauge Benzylglutaconsäure.

Carboxylglutaconsäure, Isoaconitsäure (113). Ihr Triäthylester, $(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ oder $(CO_2\cdot C_2H_5)CH{=}CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester beim Verseifen mit Salzsäure und siedet unzersetzt bei 248°; spec. Gew. = 1·0505 bei 20° gegen Wasser von 15°

Dicarboxyglutarsäure, $(CO_2H)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (113), bildet sich beim Behandeln von Natriumdicarboxylglutaconsäureester mit Natriumamalgam. Krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 167° und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen in Kohlensäure und Glutarsäure.

α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure, $\frac{CH_3\cdot CO}{CO_2H\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (114). Ihr Ester entsteht aus Natriummalonsäureester und Monochlor- resp. Bromlävulinsäureester; man verseift mit Baryt und zersetzt das Bariumsalz mittelst Schwefelsäure.

Krystallinisch; schmilzt bei 121—124°, erweicht indess schon bei 100°. Bei 160° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure β-Acetylglutarsäure. In der Lösung des Ammonsalzes entstehen Niederschläge durch Chlorbarium, Silbernitrat und Bleiacetat.

Trimethylentricarbonsäure, $\frac{CH_2}{CO_2H\cdot CH}>C(CO_2H)_2$ (115). Den Triäthylester erhält man aus Dinatriummalonsäureester und αβ-Dibrompropionsäureäthylester; man verseift mit hinlänglich concentrirter Natronlauge.

Krystallisirt aus Wasser in harten, glänzenden Prismen, schmilzt bei 184° unter Kohlensäureentwicklung.

Triäthylester; farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 276°; spec. Gew. = 1·127 bei 17°.

Trimethylentetracarbonsäure, $\begin{matrix} CO_2H\cdot CH \\ | \\ CO_2H\cdot CH \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ (116). Der Teträthylester entsteht aus Dinatriummalonsäureester und Dibrombernsteinsäurediäthylester; man verseift durch Kochen mit ziemlich concentrirter Natronlauge, säuert an und schüttelt mit Aether aus.

Krystallinisch; schmilzt bei 95—100° unter Entwicklung von Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin.

Kalksalz, $(C_7H_2O_8)Ca_2 + H_2O$; krystallinisch.

Silbersalz, $C_7H_2O_8\cdot Ag_4$; amorph.

Der Teträthylester siedet bei 245—247° unter 85 Millim. Druck.

Acethylentetracarbonsäure. Der Teträthylester, $\begin{matrix} H\cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ H\cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester (118) oder auch Dinatriummalonsäureester auf Chlormalonsäureester (51), sowie aus Natriummalonsäureester und Jod (102, 51) und aus dem Dicarbontetracarbonsäureester, $(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C = C(CO_2C_2H_5)_2$, durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte.

Krystallisirt in langen Nadeln, die bei 76° schmelzen. Siedet unter Zersetzung bei 305°. Beim Verseifen mit Kali oder Salzsäure entsteht Kohlensäure und Aethenylcarbonsäure.

Natriumacetylentetracarbonsäureteträthylester, $\begin{matrix} NaC(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ NaC(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$ (117), aus Acetylentetracarbonsäureester und der entsprechenden Menge Natriumäthylat; scheidet sich auf Zusatz von Aether als schwerer, weisser Niederschlag ab.

Acetylentetracarbonsäure-diäthylester, $\begin{matrix} CO_2H\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2H\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$ (119), wurde durch Verseifen des Teträthylesters mit Kali unter Kühlung mit Eiswasser erhalten.

Krystallisirt in schiefwinkligen Blättchen, die bei 132—133° schmelzen, dabei Kohlensäure entwickeln und bei Erhöhung der Temperatur auf 180° völlig zerfallen unter Bildung von Bernsteinsäureester resp. Bernsteinsäureanhydrid.

Dimethylacetylentetracarbonsäure. Ihr Teträthylester, $\begin{matrix} CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$, entsteht durch Methyliren des Acetylentetracarbonsäureesters, aus Natriummethylmalonsäureester und Jod, sowie durch Einwirkung von Natriummethylmalonsäureester auf Chlormethylmalonsäureester (120).

Aethylacetylentetracarbonsäure. Ihr Teträthylester, $\begin{matrix} HC(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ C_2H_5\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$, wird erhalten aus Natriumäthylmalonsäureester und Chlormalonsäureester (51). Siedep. 200° unter 150 Millim. Druck. Beim Einleiten von Chlor entsteht der

Chloräthylacetylentetracarbonsäureester, der nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Spec. Gew. = 1·076 bei 20° gegen Wasser von 15°.

Propargylentetracarbonsäure, $C_3H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ (121). Der Teträthylester entsteht beim Vermischen von Malonsäureester (85 Grm.) mit einer Lösung von Natrium (12·5 Grm.) in der nöthigen Menge Alkohol und Zusatz von Brommaleïnsäurediäthylester (136 Grm.); die Verseifung des Esters geschieht in alkoholischer Lösung mit conc. wässriger Natronlauge.

Grosse, prismatische Krystalle, die ihr Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100° verlieren. Die wasserfreie Säure beginnt bei 191° unter Entwicklung von Kohlensäure zu schmelzen; bei längerem Erhitzen bis 200° hinterbleibt Pseudoaconitsäure.

Saures Natriumsalz, $C_7H_3O_8 \cdot Na_3 + 8H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, prismatischen Kryställchen.

Bariumsalz, $C_7H_2O_8 \cdot Ba_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — Calciumsalz, $C_7H_2O_8 \cdot Ca_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$; Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Der Teträthylester siedet unter einem Druck von 40 Millim. bei 220—230°.

Propargylenpentacarbonsäure.

Der Pentaäthylester, $\begin{matrix} HC(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$ (122), entsteht aus Chloräthenyltricarbonsäureester und Natriummalonsäureester; Siedep. 275—280° bei 188 Millim. Druck.

Butanhexacarbonsäurehexaäthylester, $\begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$, entsteht aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Chloräthenyltricarbonsäureester (51) oder aus dem ersteren allein beim Behandeln mit Jod (102). Krystallisirt in sechtseitigen Prismen. Schmelzpunkt 56·5° (51).

Dicarbontetracarbonsäure. Ihr Tetraäthylester, $(CO_2 \cdot C_2H_5)_2C = C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, entsteht aus Natriumchlormalonsäureester beim Erhitzen (123) oder beim Behandeln mit Jod in ätherischer Lösung (51), sowie am sichersten aus Chlormalonsäureester beim Behandeln in ätherischer Lösung mit Natrium (124). Auch aus Dinatriummalonsäureester wird er erhalten beim Behandeln mit Jod (51).

Die Säure ist sehr unbeständig, ihre Salze indess können dargestellt werden.

Saures Kalisalz, $C_6H_2O_8K_2$; krystallisirt aus Wasser in grossen, gut ausgebildeten, monoklinen Prismen (123).

Calciumsalz, $C_6O_8Ca_2 + 7H_2O$; krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_6O_8Ag_4$; schwer löslicher Niederschlag.

Der Tetraäthylester bildet grosse, gut ausgebildete Tafeln, die sich leicht in Aether und heissem Alkohol, gar nicht in Wasser lösen. Giebt bei Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure Acetylentetracarbonsäureester (124). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—190° entsteht Fumarsäure. STOEHR.

Mangan.*) Geschichtliches. Die Geschichte des Mangans beginnt mit der berühmten Abhandlung K. W. SCHEELE's über den Braunstein (im Jahre 1774),

*) 1) RICHE, Bull. soc. chim. 29, pag. 377. 2) MAUMENÉ, Compt. rend. 98, pag. 1417 3) JOHN, GEHLEN's Journ. Chem. Phys. 3, pag. 452. 4) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 182. 5) BRUNNER, POGG. Ann. 101, pag. 264. 6) BRUNNER, POGG. Ann. 103, pag. 139. 7) FREMY, Compt. rend. 44, pag. 632. 8) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 9) GILES, Phil. Magaz. (4) 24, pag. 328. 10) ROUSSIN, Bull. soc. chim. 6, pag. 93. 11) MOISSAN, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 199, 251. 12) H. TAMM, Chem. News 1872, pag. 73 u. 111; DINGL. polyt. Journ. 206, pag. 136. 13) KAYSER, Lehrbuch der Spectralanalyse. Berlin 1883, pag. 293. 14) SIMMLER, POGG. Ann. 115, pag. 242, 425. 15) WATTS, Phil. Magaz. (4) 45, pag. 81. 16) BERZELIUS, POGG. Ann. 18, pag. 74. 17) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 151. 18) VON HAUER, Wien. Akad. Ber. 25, pag. 124. 19) SCHNEIDER, POGG. Ann. 107, pag. 605. 20) MARIGNAC, Bull. soc. chim. 42, pag. 346. 21) WÖHLER u. MICHEL, Ann. 115, pag. 102. 22) TERREIL, Bull. soc. chim. 21, pag. 289. 23) POURCEL, Génie civil, Mai 1885. 24) JORDAN, Compt. rend. 86, pag. 1374. 25) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 80, pag. 909. 26) SCHRÖTTER, DINGL. polyt. Journ. 210, pag. 355. 27) VALENCIENNES, Compt. rend. 70, pag. 607. 28) BLOMSTRAND, Ber. 8, pag. 130. 29) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 53, pag. 199. 30) DITTMAR, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 449. 31) REISSIG, Ann. 103, pag. 27. 32) LASSAIGNES, Ann. chim. phys. (3) 40, pag. 329. 33) VOLHARD, Ann. 198, pag. 330 34) DEBRAY, Compt. rend. 52, pag. 985. 35) KUHLMANN, Compt. rend. 52, pag. 1283. 36) GORGEU, Compt. rend. 96, pag. 1044. 37) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 114, pag. 112. 38) EBELL, DINGL. polyt. Journ. 220, pag. 64, 155. 39) CARIUS, Ann. 98, pag. 53. 40) HERRMANN, POGG. Ann. 74, pag. 303. 41) KUHLMANN, DINGL. polyt. Journ. 211, pag. 25. 42) GORGEU, Compt. rend. 88, pag. 796. 43) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1865, pag. 112. 44) OTTO, Ann. 93,

in welcher er den Braunstein als ein Metalloxyd charakterisirt, die Entdeckung des Baryts und die des Elements Chlor mittheilt. Der Braunstein, das Mangan-

pag. 372. 45) RAMMELSBERG, Ber. 8, pag. 233. 46) FREMY, Compt. rend. 82, pag. 1231. 47) GORGEU, Ann. chim. phys. (3) 66, pag. 153. 48) ASCHOFF, POGG. Ann. 11, pag. 217. 49) P. THENARD, Compt. rend. 75, pag. 177. 50) HOPPE-SEYLER, Journ. pr. Ch. 110, pag. 303, 51) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 25, pag. 287. 52) PÉAN DE ST. GILLES, Compt. rend. 55. pag. 329. 53) BRANDES, POGG. Ann. 22, pag. 263. 54) SCHAFFNER, WAGN. Jahresber. 1868, pag. 225. 55) LEYKAUF, DINGL. polyt. Journ. 190, pag. 70. 56) WAGN. Jahresber. 1872, pag. 282. 57) KUHLMANN, Compt. rend. 47, pag. 464. 58) NICKLÈS, Compt. rend. 60, pag. 79. 59) DUMAS, Ann. chim. phys. (2) 36, pag. 87. 60) LUCK, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 245. 61) WÖHLER, POGG. Ann. 9, pag. 619. 62) NICKLÈS, Compt. rend. 55, pag. 107. 63) P. W. HOFMANN, DINGL. polyt. Journ. 181, pag. 364. 64) GORGEU, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 72. 65) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. 82, pag. 265. 66) MUCK, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 580; 1870, pag. 6. 67) DE CLERMONT u. GUYOT, Bull. soc. chim. 27, pag. 353. 68) ARFVEDSON, POGG. Ann. 1, pag. 50. 69) SENARMONT, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 163; Journ. pr. Ch. 51, pag. 385. 70) SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 51, pag. 385. 71) STRUVE, Journ. pr. Chem. 89, pag. 321. 72) MERKEL u. WÖHLER, Ann. 86, pag. 371. 73) KANE, POGG. Ann. 19, pag. 145. 74) BROWN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 492. 75) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 80, pag. 960; Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 56. 76) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 81, pag. 1263. 77) WÖHLER, Ann. 106, pag. 54. 78) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 81, pag. 264. 79) DITTE, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 383. 80) GORGEU, Compt. rend. 94, pag. 1425. 81) BRUNNER, POGG. Ann. 101, pag. 264. 82) KÜHN, SCHWEIGG. Journ. 61, pag. 230. 83) BRANDES, POGG. Ann. 20, pag. 575. 84) SCHIFF, Ann. 118, pag. 365. 85) JAHN, Ann. 28, pag. 110. 86) APJOHN u. KANE, POGG. Ann. 44, pag. 461. 87) SCHWEITZER u. KENNGOTT, Jahresber. 1860, pag. 789. 88) GORGEU, Compt. rend. 94, pag. 1425. 89) GORGEU, Compt. rend. 96, pag. 376. 90) KRAUT, Journ. pr. Chem. 84, pag. 125. 91) SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 137. 92) FORCHHAMMER, Ann. Phil. 16, pag. 130; 17, pag. 50. 93) REISSIG, Ann. 103, pag. 27. 94) GORGEU, Compt. rend. 98, pag. 407. 95) WARINGTON, SCHWEIGG. Journ. 3, pag. 378. 96) HEINTZ, POGG. Ann. 74, pag. 449; Ann. 68, pag. 257. 97) BÖDEKER, Ann. 69, pag. 208. 98) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 433; Ann. 115, pag 50. 99) ERLENMEYER u. HEINRICH, Ann. 199, pag. 189. 100) BRAUN, Zeitschr. anal. Chem. 1868, pag. 341. 101) H. STE CLAIRE-DEVILLE u. CARON, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 443. 102) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 150. 103) PAHL, Ann. 61, pag. 58. 104) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 346. 105) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 33, 224. 106) WURTZ, Ann, chim. phys. (3) 16, pag. 195. 107) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1872, pag. 436. 108) LECHARTIER, Compt. rend. 65, pag. 172. 109) CARIUS, Ann. 98, pag. 53. 110) ETARD, Compt. rend. 86, pag. 1399. 111) H. ROSE, POGG. Ann. 105, pag. 289. 112) LASPEYRES, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 320. 113) CHRISTENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 1. 114) FREMY, Compt. rend. 82, pag. 475, 1231. 115) STINGL u. MORAWSKI, Journ. pr. Chem. (2) 18, pag. 90. 116) WRIGHT u. MENCKE, Journ. Chem. Soc. 37, pag. 41. 117) RAMMELSBERG, Ber. 8, pag. 233. 118) RISLER, Bull. soc. chim. 30, pag. 110. 119) VELEY, Journ. Chem. Soc. 37, pag. 581; 41, pag. 56. 120) WELDON, Chem. News 20, pag. 109; LUNGE, Sodaindustrie, Bd. 2, pag. 796 ff. 121) CHEVILLOT u. EDWARDS, Ann. chim. phys. (2) 4, pag. 287; 8, pag. 337. 122) FORCHHAMMER, Ann. Phil. 16, pag. 130; 17, pag. 150. 123) FROMHERZ, POGG. Ann. 31, pag. 677. 124) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 25, pag. 287. 125) ASCHOFF, POGG. Ann. 111, pag. 217. 126) MÜLLER, POGG. Ann. 127, pag. 404. 127) BÖTTGER, Neues Repert. Pharm. 25, pag. 115. 128) ROSENSTIEHL, Journ. de Pharm. 46, pag. 544. 129) GUYARD, Bull. soc. chim. 1864, pag. 1, 91. 130) WÖHLER, POGG. Ann. 27, pag. 626. 131) GREGORY, Journ. de Pharm. 21, pag. 312. 132) GRAEGER, Journ. pr. Ch. 96, pag. 169. 133) BÉCHAMP, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 293. 134) STÄDLER, Journ. pr. Chem. 103, pag. 107. 135) CLOËZ u. GUIGNET, Compt. rend. 46, pag. 1110; 47, pag. 710. 136) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 176. 137) P. THENARD, Compt. rend. 75, pag. 177. 138) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 176. 139) ROUSSEAU u. BRUNEAU, Compt. rend. 93, pag. 229. 140) GUYARD, Bull. soc.

superoxyd, war allerdings schon lange bekannt und wurde in der Glasfabrikation verwendet. Man nannte ihn *Magnesia nigra* und stellte diese Magnesia dem *Magnesius lapis* zur Seite, indem man jenes Mineral für verwandt mit dem Magneteisen, *Magnes*, hielt. PLINIUS sagt, dass man den Magnes weiblichen Geschlechtes zum Glasmachen verwende. Woher der Name *Magnes* (μάγνης) und *Magnesia* kommt, ist nicht sicher bekannt; nach PLINIUS hiess der Entdecker des Minerals MAGNES. *Magnesia nigra* hiess der Braunstein im Gegensatz zur *Magnesia alba* (pag. 20). Man hielt ihn für ein Eisenerz, bis POTT 1740 in seiner Untersuchung des Braunsteins zeigte, dass er kein Eisen enthält. CRONSTEDT rechnete ihn desshalb in seiner Mineralogie (1758) zu den Erden. KAIM sprach 1770 die Ansicht aus, dass das Mineral ein besonderes Metall enthalte, und SCHEELE wies dann überzeugend nach, dass es ein Metalloxyd, ein Kalk sei, wie das Bleioxyd. Auch BERGMAN vertrat bei der Vorlegung von SCHEELE's Arbeit in der StockholmerAkademie diese Ansicht, und seinen und SCHEELE's Angaben folgend, gelang es dann GAHN, das Metall des Braunsteins zu isoliren. Man nannte es erst Magnesium. Zur besseren Unterscheidung von der weissen Magnesia, der Bittererde, zogen dann GAHN, KLAPROTH und andere vor, das Oxyd Manganesia und das Metall Manganesium, auch Manganium, zu nennen, aus welchem Wort im Deutschen Mangan wurde.

Vorkommen. Manganverbindungen sind sehr verbreitet in der Natur. In grösserer Menge kommt der Braunstein oder Pyrolusit, Mangansuperoxyd, MnO_2, vor, krystallisirt in rhombischen Prismen, meistens aber faserig, strahlig, derb und erdig, vorzüglich auf Gängen im Porphyr, in Lagern mit Roth- und Brauneisenstein. Hauptfundorte sind Ilfeld am Harz, Ilmenau und Elgersburg in Thüringen, Giessen, ferner in Frankreich und Spanien. Häufig kommt Braunstein in Form eines dünnen Ueberzugs auf verschiedenen Gesteinen, Granit, Syenit, Dolomit, Kalkstein, vor. Der Polianit ist eine Varietät des Braunsteins von grösserer Härte und höherem Volumen-Gewicht. Braunit, Manganoxyd, Mn_2O_3, kommt in kleinen, quadratischen Krystallen oft mit Braunstein zusammen vor. Ebenso Manganit, Graumanganerz, $H_2Mn_2O_4$, oder $Mn_2O_2(OH)_2$, ferner Hausmannit, Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, in quadratischen Octaëdern krystallisirend. Psilomelan oder Hartmanganerz, $(Mn, Ba, K_2)O \cdot 4MnO_2$, tritt nierenförmig, stenglig oder derb als Begleiter des Pyrolusits auf. Wad oder Manganschaum ist wesentlich Mangansuperoxydhydrat. Zu diesen grauen bis grauschwarzen Mineralien kommen noch der fleischrothe Manganspath, Mangancarbonat, $MnCO_3$, verschiedene Mangansilicate, die man als Mangankiesel zusammenfasst, ferner Manganglanz oder Mangankies, MnS_2, Crednerit oder Mangankupfer $2Mn_2O_3 \cdot 3CuO$. In sehr vielen Mineralien kommt Mangan als Nebenbestandtheil vor, meistens zusammen mit Eisen. In vielen Mineralien ersetzen Manganoxydul und Manganoxyd andere mit jenen isomorphe Basen.

Viele Mineralwässer, z. B. die von Karlsbad, enthalten geringe Mengen von Manganverbindungen; ebenso das Meerwasser und manche Flüsse. Auch in der Ackererde finden sich stets Manganoxyde; daher findet man auch in der Asche

---

chim. 1, pag. 89. 141) WOLCOTT GIBBS, Sillim. Amer. Journ. (2) 44, pag. 207. 142) LENSSEN, Journ. pr. Chem. 80, pag. 408. 143) FRESENIUS, Zeitschr. anal. Ch. 1864, pag. 209. 144) KERL, Metallurgische Probirkunst, 2. Aufl., Leipzig 1882, pag. 547. 145) PATTINSON, Zeitschr. analyt. Chem. 19, pag. 346. 146) PICHARD, Compt. rend. 75, pag. 1821. 147) VOLHARD, Ann. 198, pag. 318. 148) CLASSEN, Zeitschr. analyt. Chem. 18, pag. 175.

der Pflanzen, besonders der Meerpflanzen Mangan. In den 50—60 Grm. Asche, welche 1 Kgrm. Thee hinterlässt, sind z. B. durchschnittlich 5 Grm. Mangan enthalten (Maumené).

Im Blute der Thiere hat Riche (1) Manganoxyd aufgefunden, aber im Vergleich zum Eisenoxyd in sehr geringer Menge; in 1 Kgrm. Hammelblut z. B. neben 0·675 Grm. Eisenoxyd 0·0025 Grm. Manganoxyd, in 1 Kgrm. Schweineblut neben 0·667 Eisenoxyd 0·00015 Manganoxyd. Maumené (2), welcher die Verbreitung des Mangans in der organischen Natur eingehend studiert hat, findet, dass in einer grossen Anzahl Pflanzen Mangan vorkommt, im Blut und in den Organen der Thiere nur sehr geringe Mengen, was daran liegen soll, dass dasselbe mit den zur Ernährung untauglichen Stoffen rasch ausgeschieden wird. Mangan spielt danach eine ganz andere Rolle als das Eisen im thierischen Organismus; es ist ein Gift oder wenigstens eine für das Leben unnütze Substanz.

Darstellung. Gahn hatte durch Reduction eines Manganoxyds mittelst Kohle in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel bei möglichst hoher Temperatur das Metall in kleinen Kügelchen erhalten, die zu einem grösseren Regulus nicht zusammengeschmolzen werden konnten.

John (3) schlug dann folgenden Weg ein. Durch starkes Glühen von Mangancarbonat wird Manganoxydul dargestellt. Dies wird mit Oel angerührt und das Gemisch wird ausgeglüht. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man ein inniges Gemisch von Manganoxydul und Kohle, aus welchem mit Oel Kugeln geformt werden, die, mit Kohle bedeckt, in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel mehrere Stunden in Schmiedefeuer so stark geglüht werden, dass eben das Schmelzen des Tiegels noch nicht eintritt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man einen Mangan-Regulus, der immer etwas Kohlenstoff und Silicium enthält. John empfiehlt, denselben in einem Kohletiegel mit Borax umzuschmelzen, wodurch das Metall sehr wenig oxydirt wird, während es leichter schmelzbar und glänzender wird und beim Auflösen in Säuren eisenschwarzes Kohlepulver hinterlässt. Vielleicht enthält es etwas Bormangan.

H. Ste. Claire-Deville (4) hat das Verfahren in folgender Weise abgeändert. Auf einem Windofen wird ein Cylinder aus feuerfestem Material von etwa 12 Centim. Durchmesser disponiert, an den sich unten eine Halbkugel aus gleichem Material anschliesst. An der Uebergangsstelle befindet sich ein kleiner Rost. Auf diesem steht ein Tiegel aus Kalk und in diesem ein kleinerer Kalktiegel, der die zu schmelzende Masse enthält. Unter dem Rost mündet ein Windzuführungsrohr. Der Doppeltiegel wird zuerst mit Holzkohle langsam aufgewärmt, dann mit Coks stark erhitzt. Der äussere Kalktiegel dient dazu, den innern vor Einwirkung der bei der Verbrennung der Kohle gebildeten Schlacke zu schützen. Nach einstündigem Glühen sind Stoffe, die nicht schwerer schmelzbar als Platin sind, in dem Tiegel geschmolzen. Man benutzt nun Manganbioxyd, das man mit der Hälfte seines Gewichtes an Salmiak mischt und glüht. Man löst die Schmelze in Wasser, versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdampft dieselbe und glüht den Rückstand. Das so regenerirte Mangansuperoxyd wird gepulvert, mit Salpetersäure erwärmt und gewaschen. Es ist alsdann völlig rein. Dasselbe wird durch Erhitzen zu rothem Manganoxyd, Mn_3O_4, reducirt, und dieses wird mit Zuckerkohle in nicht ganz zur Reduction genügender Menge vermischt. Das Gemisch wird in den kleineren der oben erwähnten Kalktiegel gebracht und stark geglüht. Man findet dann das Metall zu einem einzigen Regulus vereinigt, der von einer rothvioletten, krystallinischen Masse umgeben ist, die wahrscheinlich ein Mangan-Spinell von der Zusammensetzung $CaO \cdot Mn_2O_3$ ist.

Brunner (5) hat Mangan durch Reduction von Manganfluorür mittelst Natrium dargestellt. 2 Thle. des ersteren werden mit 1 Thl. in kleine Stücke geschnittenem Natrium in einen hessischen Tiegel gebracht und mit einer Schicht Kochsalz, dann mit Flussspath bedeckt. Der bedeckte Tiegel wird in einem Windofen anfangs gelinde, darauf, wenn das Reactionsgeräusch nicht mehr wahrnehmbar ist, auf Weissgluth erhitzt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man einen Regulus, dessen Gewicht etwa der Hälfte der theoretischen Ausbeute entspricht. Wenn das Metall nicht gut zusammengeschmolzen ist, so erhitzt man es nochmal unter einer Decke von Chlorkalium und Chlornatrium, mit $\frac{1}{10}$ Salpeter gemischt. Das Manganfluorür kann in diesem

Verfahrem durch ein Gemisch gleicher Theile von Manganchlorür und Flussspath, das vorher geschmolzen und pulverisirt worden ist, ersetzt werden.

Das auf diese Weise dargestellte Mangan ist in seinen Eigenschaften von dem reinen nach DEVILLE's Verfahren erhaltenen etwas verschieden. Es schmilzt so leicht wie Gusseisen und wird von Säuren kaum angegriffen. Dies rührt von einem Gehalt an Silicium her, der, wie WÖHLER nachgewiesen hat, 0·6—6·4 § betragen kann. Durch Glühen mit Kochsalz, dem 1 § Kaliumchlorat zugesetzt worden ist, kann man das Silicium grösstenteils in die Schlacke bringen (BRUNNER (6).

Durch Einwirkung von Natriumdampf auf dampfförmiges Manganchlorür hat FREMY (7) das Mangan krystallisirt erhalten können. Beide Stoffe werden in Schiffchen in einer Porcellanröhre geglüht, durch welche Wasserstoffgas geleitet wird.

BUNSEN (8) hat Mangan durch elektrolysische Zersetzung einer Lösung von Manganchlorür dargestellt. Ein Kohlentiegel, der mit Salzsäure angefüllt wird, bildet die positive Elektrode. Derselbe steht in einem Porzellantiegel, der auf dem Wasserbad erwärmt wird. In der Mitte des Kohlentiegels steht eine kleine Thonzelle, welche die Manganchlorürlösung enthält. In diese taucht ein Platinblech als negativer Pol. Der von den Tiegelwänden her auf diese kleine Fläche sich concentrirende elektrische Strom erlangt eine grosse Dichtigkeit. Das Metall scheidet sich in glänzenden Blättern aus, die sich an der Luft fast so leicht oxydiren wie Kalium. Bei sehr schwachem Strom erhält man schwarzes Manganoxyduloxyd.

Man kann Mangan auch durch Erhitzen von Manganamalgam im Wasserstoffstrom erhalten. GILES (9) sowie ROUSSIN (10) haben das nach dem Verfahren von SCHÖNBEIN durch Reaction von Natriumamalgam auf eine Manganchlorürlösung erhaltene Manganamalgam benutzt. MOISSAN (11) hat das Manganamalgam angewendet, welches durch elektrolytische Zersetzung einer concentrirten Manganchlorürlösung erhalten wird, wenn die negative Elektrode durch Quecksilber gebildet wird. Das bei der Destillation zurückbleibende Manganpulver ist sehr oxydabel.

Eine für industrielle Zwecke geeignete Methode ist von H. TAMM (12) angegeben. Man benutzt dabei ein Flussmittel, welches aus 20 Thln. gepulvertem bleifreiem Flaschenglas und je 7 Thln. gebranntem Kalk und Flussspath besteht, »weisser Fluss«, und mischt dasselbe mit 1 Thl. Kienruss und 11 Thln. Braunstein. Diese Masse wird in Graphittiegeln, die mit einem Gemisch von 3 Thln. Graphit und 1 Thl. Lehm ausgefüttert sind, im Gebläseofen stark erhitzt. Man erhält neben Mangan eine grüne Schlacke, welche, »grüner Fluss« genannt, bei einer folgenden Operation benutzt wird. Man mischt 7 Thle. desselben mit 10 Thln. Braunstein, 1 Thl. Kienruss und etwas Oel, bringt die Masse in einen Graphittiegel, deckt eine Holzplatte darüber und kittet den Tiegeldeckel fest, nur eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Gase frei lassend. Man erhitzt allmählich bis zur Weissgluth und erhält etwa 4 Thle. rohes Mangan und eine graue Schlacke, die mit etwas weissem Fluss versetzt, wiederum zu Schmelzungen benutzt wird. Das rohe sogen. Gussmangan enthält 96·9 § Mn, 1·05 § Fe, 0·10 § Al, 0·05 § Ca, 0·05 § P, 0·05 § S, 0·85 § Si und 0·95 § C. Durch Umschmelzen mit etwa $\frac{1}{4}$ Mangancarbonat gereinigt, liefert dasselbe ein Metall von der Zusammensetzung 99·910 § Mn, 0·050 § Fe, 0·115 § Si und 0·025 § C.

Eigenschaften. Das Mangan ist ein röthlich weisses Metall vom Glanze des Eisens. Wenn es etwas Eisen und Kohlenstoff enthält, so ist es grau und sieht aus wie Gusseisen. Es ist etwa so hart wie dieses, wird von gehärtetem Stahl geritzt, ist spröde und kann verhältnissmässig leicht gepulvert werden. Es schmilzt bei einer Temperatur, die zwischen den Schmelzpunkten des Eisens und des Platins liegt. In sehr hoher Temperatur ist es flüchtig. Das Volumgewicht ist nach der Art der Darstellung verschieden; es liegt zwischen 6·85 und 8·01. Die specifische Wärme beträgt 0·1217. Es ist sehr wenig magnetisch.

Das Linienspectrum des metallischen Mangans, durch Funken zwischen Manganelektroden oder nach einer Lösung des Manganchlorürs erhalten, zeigt eine grosse Anzahl Linien. Die hellsten haben nach THALÉN (13) die Wellenlängen 6521, 6016, 6013 (Orange), 4823, 4783, 4765, 4762, 4753 (Blau), 4235, 4027 $\mu\mu$ (Violet). Das Spectrum des Manganoxyds ist ein Bandenspectrum, dessen Banden ihren scharfen Rand nach der blauen Seite hin zeigen [SIMMLER (14)]. Es ist dies

das Spectrum, welches die Flamme beim Bessemerprocess zeigt, das daher von grosser technischer Wichtigkeit ist. Nach den Messungen von WATTS (15) sind die Wellenlängen in Milliontel Millimeter ($\mu\mu$).

Or		G		Gr	Bl	
6234	Linie	5847	Linie	5229	4904	
6204		5688	„	5192	4862	
6185		5683		5157	4836	
6178		5684		5099	4802	Linie
6080 }		5607		5052	4783	
6060 }	"	5580		5018		
5932	„	5433	„	4984		
5909		5423		4943		
		5395	„			
		5391				
		5359				

Die Lösungen der Uebermangansäure geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Dasselbe besteht aus sieben Banden, deren Breite mit der Concentration oder Dicke der Schicht zunimmt. Die Wellenlängen der Mitten sind:

G	Gr	Bl
5703	5246	4861
5465	5045	4694
		4543

In feuchter Luft oxydirt sich das Mangan rasch. In Wasser entwickelt es Wasserstoff, das auf elektrolytischem Wege reducirte fast so lebhaft wie Kalium. Es muss desshalb in einem Kohlenwasserstofföl aufbewahrt werden. Kohlenstoffhaltiges Mangan ist weniger leicht oxydirbar. Von verdünnten Mineralsäuren, auch von Essigsäure wird das Mangan leicht aufgelöst, von Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, von Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd. In allen Fällen entstehen Manganoxydulsalze. Wenn Mangan auf geschmolzenes Kaliumchlorat oder -nitrat geworfen wird, so entsteht Kaliumpermanganat, bezw. -manganat und Manganbioxyd.

Das Atomgewicht des Mangans wurde von BERZELIUS (16) durch Bestimmung des Chlors im Manganchlorür zu 55·41 bestimmt. DUMAS (17), sowie VON HAUER (18) ermittelten ähnliche Zahlen. SCHNEIDER (19) fand durch Analyse des oxalsauren Manganoxyduls, $MnC_2O_4 + 2H_2O$, aus der entwickelten Kohlensäure 54·18, aus dem Wasser 53·38, aus der Differenz zwischen Substanz und Wasser und Kohlensäure 54·62. MARIGNAC (20) stellte durch Glühen von Manganoxalat das rothe Oxyd Mn_3O_4 her, reducirte dieses im Wasserstoffstrom zu Manganoxydul und wandelte letzteres in Sulfat um. Diese Umwandlungen führten im Mittel zu der Zahl 55·07. Nach L. MEYER und SEUBERT ist die wahrscheinlichste Zahl 54·8. Das Mangan verhält sich in seinen Verbindungen zwei-, vier- und sieben-, vielleicht auch achtwerthig.

Verbindungen des Mangans mit Metallen.

Das Mangan kann sich leicht legiren mit Gold, Silber, Zinn, Kupfer, Aluminium, Eisen, Queksilber.

Aluminiummangan wurde von WÖHLER und MICHEL (21) durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von 10 Thln. wasserfreien Manganchlorür, 15 Thln. Aluminium und 30 Thln. Chlornatrium-Chlorkalium dargestellt. Der Regulus hinterlässt bei Behandlung mit Salzsäure ein Krystallpulver von 3·4 Vol.-Gew., welches der Zusammensetzung $MnAl_3$ entspricht. Salzsäure nnd Salpetersäure

lösen die Legirung in der Siedehitze. An Natronlauge giebt dieselbe Aluminium ab.

TERREIL (22) hat durch Erhitzen von Aluminium mit Manganchlorür die Legierung Mn_3Al erhalten, welche härter als Glas ist.

Chrommangan entsteht nach BACHMANN durch Reduction eines Gemisches von Chromoxyd und Mangancarbonat im Kohlentiegel bei sehr hoher Temperatur. Die Legirung ist sehr hart, politurfähig, an der Luft unveränderlich und wird erst beim Sieden von Königswasser angegriffen.

Eisenmangan, Ferromangan. Diese Legirungen sind von grosser technischer Wichtigkeit für die Stahlindustrie (vergl. Bd. 3, pag. 495). Schon seit über 100 Jahren befasst sich im Siegener Lande eine Specialindustrie mit der Darstellung eines manganhaltigen Gusseisens, welches Spiegeleisen genannt wird. Diese Legirungen mit einem Gehalt von 8—10$\frac{0}{0}$ Mangan werden im Hochofen aus einem Gemenge von Eisenspath und Braunstein dargestellt. Seit 1839 machte MARSHALL HEATH, auf Grund der Untersuchung des Wootzstahles, auf die Wichtigkeit des Mangans für die Stahlindustrie aufmerksam und unternahm die Herstellung dieses Metalles, oder vielmehr eines sehr manganreichen Ferromangans, ohne besonderen Erfolg zu finden.

Es sei hier bemerkt, dass man Ferromangan ein Gusseisen zu nennen pflegt, welches über 25$\frac{0}{0}$ Mangan enthält; bei geringerem Gehalt an Mangan bezeichnet man die Legirung als Spiegeleisen. Der Gehalt von 25$\frac{0}{0}$ Mangan reicht gerade hin, die magnetischen Eigenschaften des Eisens aufzuheben; Spiegeleisen wird vom Magnet angezogen, Ferromangan nicht.

Im Jahre 1866 stellte PRIEGER in Bonn, der als der eigentliche Begründer der Manganfabrikation anzusehen ist, Ferromangan mit 70—80$\frac{0}{0}$ Mangan her. Nach diesem Verfahren wird ein Gemisch von 10 Kilogrm. fein gepulvertem Manganoxyd, 2·10 Kilogrm. Holzkohlenpulver und 1 Thl. 9proc. Spiegeleisen oder die entsprechende Menge Gusseisengranalien, Feil- oder Drehspäne von Eisen oder Stahl in einem Graphittiegel geschmolzen. Das Gemisch wird mit Holzkohle bedeckt, und auf dieser Schicht ruht der Tiegeldeckel. Der Tiegel wird im Ofen einer mehrstündigen Weissgluth ausgesetzt.

Nach dem Verfahren von HENDERSON wird ein Gemenge von kohlensaurem Manganoxydul, welches aus Manganchlorür dargestellt wird, Eisenoxyd und Kohle in der reducirenden oder neutralen Flamme eines SIEMENS-MARTIN-Ofen (vergl. Bd. 3, pag. 496), dessen Herd mit Retortengraphit ausgekleidet ist, verschmolzen.

Zu Terre-Noire werden reiche Mangan-Eisen-Erze im Hochofen geschmolzen, indem man eine kalkreiche Silicatschlacke erzeugt (23). Auch anderwärts wird jetzt vielfach der Hochofenprocess ausgeübt. Sehr gute Resultate giebt TAMM's Verfahren (s. oben pag. 66), auf ein Gemisch von Eisen und Manganoxyd angewendet.

Ein Produkt, welches mehr als 87·5$\frac{0}{0}$ Mangan enthält, wird nicht gern hergestellt, da diese Legirung sich nicht gut an der Luft conservirt [JORDAN (24)]. Auch hat man beim Hochofenprocess für reiches Ferromangan eine beträchtliche Verflüchtignng von Mangan beobachtet.

Beim Ausfliessen des geschmolzenen Ferromangans aus dem Hochofen strömen brennbare Gase in grosser Menge aus der Masse bis zum Festwerden und auch das erstarrte Metall hält noch Gase, besonders Wasserstoff, zurück, in viel höherem Maasse, als dies beim Gusseisen der Fall ist [TROOST und HAUTEFEUILLE (29)]. Das Ferromangan enthält immer eine beträchtliche Menge, 5—6·5$\frac{0}{0}$, Kohlenstoff.

Der günstige Einfluss des Mangans in der Eisenindustrie beruht darauf, dass das Eisenoxyd, welches, besonders wenn die Gegenwart von Schwefel und Phosphor eine längere Oxydation bedingt, in grösserer Menge innig mit dem Metall vermischt ist, zu Eisen reducirt wird, während das unter bedeutender Wärmeentwickelung entstehende Manganoxyd leicht in die Schlacke übergeht. Der Kohlenstoff des Ferromangans trägt wohl theilweise zu dieser Wirkung bei, theilweise ersetzt er die verbrannten Kohlenstoffe des zu weit entkohlten Stahls.

Kupfermangan. Das Mangan geht sehr leicht Legirungen mit Kupfer ein, von denen einige technisch wichtig sind. SCHRÖTTER (26) hat solche Legirungen mit 10—19 % Mangan durch Reduction von Braunstein und Kupferoxyd dargestellt; PRIEGER in ähnlicher Weise, wie bei seinem Verfahren der Eisenmangandarstellung. VALENCIENNES (27) hat Braunstein in einem mit Braunstein ausgefütterten Magnesiatiegel reducirt und das Metall mit Kupfer zusammengeschmolzen, oder die Oxyde beider Metalle gemeinschaftlich reducirt.

Diese Legirungen gleichen den Kupfer-Zinnlegirungen. Sie sind hart, von sonorem Klange und schmelzen leicht. Die Legirung mit 15 % Mangan ist grau, sehr hart und spröde, schmilzt wie Bronze und lässt sich gut giessen. Legirungen mit 3·5 und 8 % Mangan sind weich, dehnbar und lassen sich krümmen und strecken [VALENCIENNES (27)].

Die sogen. Manganbronze wird erzeugt, indem in einem Tiegel Ferromangan geschmolzen wird, dem man dann geschmolzenes Kupfer zusetzt. In Folge der leichten Oxydirbarkeit des Mangans wird alles in dem Kupfer vorhandene Kupferoxyd reducirt. Ein Theil des Mangans geht daher in die Schlacke, der Rest bildet mit dem Eisen und dem gereinigten Kupfer eine Legirung, welche dann zur Darstellung von Bronze dient. Diese Manganbronzen haben eine ausserordentliche Festigkeit; sie dienen besonders zur Construction von Schiffsschrauben.

Oxyde und Hydroxyde des Mangans.

Manganoxydul, Manganooxyd, MnO. Dasselbe kommt selten als glänzend grünes Mineral, Manganosit, vor [BLOMSTRAND (28)]. Es wird nach LIEBIG und WÖHLER durch Schmelzen eines Gemisches von Manganchlorür und Natriumcarbonat unter Zusatz einer kleinen Menge Salmiak dargestellt:

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = MnO + 2NaCl + CO_2.$$

Der Salmiak reducirt etwa durch Einwirkung der Luft entstandenes rothes Manganoxyduloxyd zu Oxydul. Nach dem Auswaschen des Chlornatriums bleibt das Manganoxydul als grüngraues Pulver.

Ferner entsteht das Manganoxydul durch Glühen irgend eines höheren Manganoxyds im Wasserstoffstrom oder in Kohlenoxydgas; auch durch Glühen des Mangancarbonats oder -oxalats bei Abschluss der Luft.

Das Manganoxydul ist je nach der Temperatur, der es bei der Darstellung ausgesetzt gewesen ist, graugrün bis grasgrün. H. STE. CLAIRE-DEVILLE (29) hat durch Redudtion von Mangansuperoxyd in hoher Temperatur mittelst Wasserstoff, dem sehr wenig Chlorwasserstoff beigemischt war, ein in regelmässigen Oktaëdern krystallisirtes Manganoxydul von smaragdgrüner Farbe und Diamantglanz erhalten, welche Krystalle luftbeständig sind. Das bei niedrigerer Temperatur durch Wasserstoff reducirte Manganoxydul ist grasgrün und sehr leicht oxydirbar, wobei es graugrün bis braun wird. Wenn das durch Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd reducirte Manganoxydul auf 140° erhitzt wird, so ist es pyrophorisch; in die Luft

geworfen, verwandelt es sich unter Feuererscheinung in rothes Manganoxyduloxyd [MOISSAN (11)].

Das Vol.-Gew. des Manganoxyduls ist nach RAMMELSBERG 5·091 und 4·718. Es schmilzt bei Weissgluth zu einer grünen Masse, ohne Sauerstoff zu verlieren. Auch beim Glühen im Wasserstoff- oder Kohlenoxydgasstrom wird es nicht zu Metall reducirt, wohl aber durch Kohle bei Weissgluth. Durch Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff verwandelt es sich in rothes Manganoxyduloxyd Mn_3O_4. Beim Glühen in Schwefelwasserstoff bildet es Mangansulfür und Wasser.

Manganhydroxydul, Manganoxydulhydrat, Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, kommt selten als Pyrochroit mineralich in weissen, blättrigen Massen in Schweden vor. Es bildet sich durch Fällen einer Manganosalzlösung mittelst Alkali als weisser, flockiger Niederschlag, welcher in Berührung mit Luft sich sehr rasch in braunes Manganhydroxyd verwandelt. Das noch nicht veränderte Manganhydroxydul löst sich in Ammoniak und Ammoniaksalzen. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich an der Luft alles Mangan als braunes Hydroxyd aus. Ammoniaksalze verlangsamen diese Oxydation; Lösungen von Doppelsalzen des Ammoniaks und Manganoxyduls werden ohne Gegenwart von freiem Ammoniak an der Luft kaum verändert. Das Manganhydroxydul ist eine starke Basis.

Manganoxyduloxyd, Manganomanganioxyd, Mn_3O_4 oder $MnO \cdot Mn_2O_3$. Dies Oxyd kommt als Hausmannit in kleinen, rhombischen Oktaëdern und krystallinischen Aggregaten von braunschwarzer Farbe, dem Vol.-Gew. 4·8 und der Härte 5—5·5 in der Natur vor; z. B. bei Ilmenau.

Dies Oxyd entsteht sowohl beim Glühen des Oxyduls an der Luft als auch beim Glühen der höheren Oxydationsstufen des Mangans. Mangansesquioxyd ist bei einer gewissen Temperatur (der Flamme des Bunsenbrenners) in einer bestimmten Athmosphäre von Sauerstoff und Stickstoff beständig; geringe Verminderung in der Tension des Sauerstoffs oder höhere Temperatur bewirkt aber die Entstehung von Oxyduloxyd [DITTMAR (30)].

Man kann ferner das Manganoxyduloxyd durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstofis bei einer Temperatur von etwa 240° erhalten, auch durch Glühen frisch gefällten und gut ausgewaschenen Oxydulhydrates an der Luft.

Wenn Mangancarbonat im Luftstrome auf 300° erhitzt wird, so verliert es alle Kohlensäure und geht nach REISSIG (31) über in Mn_3O_5 oder $2MnO_2 \cdot MnO$. Bei vielem Erhitzen verliert diese Verbindung Sauerstoff und wird zu Oxyduloxyd. LASSAIGNE (32) hat dasselbe durch Glühen des Manganoxalats an der Luft, VOLHARD (33) durch Eindampfen von Manganchlorürlösung mit Quecksilberoxyd und Glühen des Rückstandes dargestellt.

Zur künstlichen Darstellung des Hausmannits hat DAUBRÉE Wasserdampf über glühendes Manganchlorür geleitet.

DEBRAY (14) hat Hausmannit durch starkes Glühen eines Gemisches von Mangansulfat und Kaliumsulfat im Platintiegel erhalten (auf analoge Weise auch Eisenoxyduloxyd, Thonerde und Uranoxyd).

Nach KUHLMANN (35) erhält man Hausmannitkrystalle durch Glühen von Manganchlorür und Manganoxydul, STE. CLAIRE-DEVILLE (29) hat solche erhalten, indem er einen sehr langsamen Strom Chlorwasserstoffgas über eben zum Glühen erhitztes, amorphes Manganoxyduloxyd leitete, GORGEU (36), indem er geschmolzenes Manganchlorür einige Stunden lang in einer oxydirenden, mit Wasserdampf beladenen Athmosphäre erhitzte.

Nach NORDENSKJÖLD (37) erhält man Krystalle, wenn man amorphes Manganoxyduloxyd in geschmolzenem Borax auflöst und dann erkalten lässt. Nach EBELL (38) wird das amorphe Oxyduloxyd bei Weissglut von Glas aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten theilweise aus.

Das krystallinische Manganoxyduloxyd ist braun, sein Pulver braunschwarz bis rothbraun. Sein Vol.-Gew. ist 4·856, das des amorphen braunrothen Oxyds 4·718.

Durch Einwirkung der Wärme wird das Manganoxyduloxyd nicht zersetzt. Von verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen; in heisser concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Chlor.

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu Manganosulfat und Manganisulfat.

$$Mn_3O_4 + 4H_2SO_4 = MnSO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O.$$

Beim Erhitzen der Lösung zersetzt sich das Manganisulfat unter Sauerstoff-Entwickelung.

Mit siedender Salpetersäure bildet sich Manganonitrat und Mangansuperoxydhydrat.

$$Mn_3O_4 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Alkalien wirken nur auf trockenem Wege auf das Manganoxyduloxyd ein, indem mangansaures Alkali entsteht. Chlor oxydirt dasselbe in Gegenwart einer alkalischen Lösung zu Uebermangansäure.

Manganoxyd, Mangansesquioxyd, Manganioxyd, Mn_2O_3. Dies Oxyd kommt in der Natur als Braunit in kleinen Quadratoktaëdern oder krystallinischen Massen von grauschwarzer Farbe vor. Sein Vol. Gew. ist 4·75 bis 4·82, seine Härte 6.5. Der Braunit enthält häufig Manganosilicat.

Das Manganoxyd bildet sich durch längeres Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Manganonitrat auf dunkle Rothgluth (BERZELIUS), nach SCHNEIDER (19) besser durch Glühen des Mangansuperoxyds, -Oxyduls oder -Oxyduloxyds im Sauerstoffstrom. MOISSAN (11) hat es durch Reduction des Superoxyds im Wasserstoffstrom bei 230° erhalten.

Manganoxyd entsteht auch, wenn Wasserdampf bei 450° über mangansaures Alkali geleitet wird, wobei sich Sauerstoff entwickelt. TESSIÉ DE MOTAY hat auf diese Reaction eine technische Darstellung von Sauerstoff gegründet.

Das Manganoxyd ist fast schwarz. Sein Vol.-Gew. ist nach RAMMELSBERG 4·325. Bei Weissglut geht es in rothes Manganoxyduloxyd über. In Wasser ist es völlig unlöslich. Säuren wirken ähnlich darauf ein, wie auf das rothe Oxyd. Durch Salzsäure wird es etwas leichter angegriffen, als das letztere. Die braune Lösung entfärbt sich allmählich und wird unter Chlorentwickelung zu Manganchlorürlösung. Schwefelsäure und Salpetersäure wandeln es in Manganosalz und Mangansuperoyd um. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen langsam Sauerstoff entwickelt und zu Manganoxydullösung wird.

Manganhydroxyd, $Mn_2H_2O_4$ oder $Mn_2O_2(OH)_2$, kommt mineralisch als Manganit vor, rhombisch krystallisirt, faserig und derb, vom Vol.-Gew. 4·2 bis 4·4, Härte 4. Das Mineral wird auch Acerdes (wenig nutzbar) genannt, um anzudeuten, dass dasselbe im Vergleich zu dem ihm ähnlichen Braunstein mit Salzsäure nur wenig Chlor liefert. Man kann beide Mineralien dadurch von einander unterscheiden, dass der Manganit ein braunes, der Braunstein ein schwarzes Streichpulver giebt.

Das Manganihydroxyd entsteht durch Oxydation des gefällten Manganohydroxyds an der Luft. Ferner bildet es sich neben Manganchlorür, wenn Chlor in Wasser geleitet wird, welches Mangancarbonat suspendirt enthält, wobei letzteres im Ueberschuss bleibt. Von dem Carbonat kann es durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure getrennt werden. Besser ist ein von CARIUS (39) angegebenes Verfahren, welches darin besteht, dass man zunächst durch Einleiten von Chlor zu Mangancarbonat, das in Sodalösung aufgeschlämmt ist, fein verteiltes Mangansuperoxydhydrat herstellt und dieses nach dem Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei anrührt, welcher im Oelbade allmählich auf 110° erhitzt wird. Dann hört die Sauerstoffentwickelung aus

dem Superoxyd plötzlich auf, die Masse verdickt sich und nimmt eine grauviolette Farbe an. Bei weiterem Erhitzen bis auf 138° tritt wieder Dünnflüssigkeit ein, und die Masse, welche jetzt aus schwefelsaurem Manganoxyd besteht, ist tief dunkelgrün geworden. Man bringt dieselbe noch heiss auf eine poröse Platte, welche die überschüssige Schwefelsäure einsaugt, und behandelt sie mit starker Salpetersäure, die man ebenfalls abgesaugt und völlig durch Erwärmen vertreibt. Das so erhaltene Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst zu einer violetten Lösung, die sich rasch unter Ausscheidung von braunem Manganhydroxyd zersetzt.

$$Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Mn_2H_2O_4 + 3H_2SO_4.$$

Man kann auch das rohe Sulfat mit viel Wasser zersetzen und den Rückstand auswaschen.

Das Manganihydroxyd ist ein dunkelbraunes Pulver. Wenn es ganz oxydulfrei ist, wird es von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, andernfalls entsteht eine violette Lösung. Von etwa 100° warmer concentrirter Schwefelsäure wird es zu grünem Manganisulfat gelöst. In Weinsäure löst es sich nach HERRMANN (40) zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von Oxydulsalz und Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure entfärbt.

Manganbioxyd, Mangansuperoxyd, MnO_2. Dies Oxyd bildet das wichtigste und verbreitetste Manganmineral, den Pyrolusit oder Braunstein. Der Name Pyrolusit (von πῦρ, Feuer, und λύειν, waschen) deutet auf die Verwendung des Minerales in der Glasindustrie, wo es zum Entfärben des eisenhaltigen Glases benutzt wird. Der Braunstein ist stahlgrau, metallglänzend und krystallisirt in rhombischen Prismen vom Vol.-Gew. 5·026 und der Härte 2·5 bis 3, kommt aber gewöhnlich faserig krystallinisch vor. Hauptfundorte sind in Deutschland bei Ilfeld, Ilmenau, Giessen und im Siegen'schen, in Frankreich bei La Romanèche, Dep. Saône et Loire, besonders aber in Spanien in der Provinz Huelva und bei Aleria und Cavadonga. Ferner befinden sich grosse Lager bei Aosta in Piemont, im Süden der Vereinigten Staaten, in Cuba und in Neuseeland.

Künstlich kann das Manganbioxyd dargestellt werden, indem man das rothe Manganoxyd mit chlorsaurem Kalium schmilzt und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auswäscht. Die Temperatur darf nicht zu sehr gesteigert werden, da sich sonst Sauerstoff entwickelt und Mangansesquioxyd entsteht. Zweckmässig wendet man deshalb einen Ueberschuss von Kaliumchlorat an [MOISSAU (11)].

Nach einem von BERTHIER angegebenen Verfahren erhitzt man Manganonitrat gelinde (nach KUHLMANN (41) auf 200°), behandelt die Masse mit Salpetersäure und erhitzt von neuem.

GORGEU (42) hat Braunsteinkrystalle erhalten durch langsames Erhitzen von Manganonitrat auf 155—162°. Auch durch Erhitzen von Manganocarbonat auf 300° entsteht es neben Manganoxydul. Letzteres kann durch verdünnte Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden (REISSIG). GOEBEL giebt als Darstellungsmethode das gelinde Erhitzen eines Gemisches von Mangancarbonat und Kaliumchlorat an.

Das Manganbioxyd giebt bei starkem Erhitzen $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und wird zu Manganoxyduloxyd:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Dabei geht es zuerst in Mangansesquioxyd über, und erst bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich wieder Sauerstoff. Bei starker Weissgluth geht das Bioxyd in Manganoxydul über.

Durch Säuren wird das Bioxyd zersetzt. In der Kälte bildet sich ein Mangani-, bei erhöhter Temperatur ein Manganosalz. Mit Schwefelsäure entsteht Manganosulfat und Sauerstoff:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Salzsäure zersetzt das Bioxyd zu Manganchlorür unter Entwickelung von Chlor:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Mittelst dieser Reaction hat SCHEELE das Chlor entdeckt, und sie ist es, nach welcher noch jetzt Chlor im Grossen dargestellt wird.

Auch beim Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Chlormagnesium oder mit einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure wird Chlor entwickelt:

$$MnO_2 + 2MgCl_2 = MnCl_2 + 2MgO + 2Cl.$$

$$MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Wenn schweflige Säure in Wasser geleitet wird, welches Mangansuperoxyd suspendirt enthält, so bildet sich Mangansulfat und Manganhyposulfat:

$$2MnO_2 + 3SO_2 = MnSO_4 + MnS_2O_6.$$

Salpetersäure für sich greift das Manganbioxyd nicht an. Wenn aber ein organischer, überhaupt ein oxydabler Stoff zugegen ist, so entsteht Manganonitrat.

Wenn Mangansuperoxyd mit Alkalihydrat bei Abschluss der Luft erhitzt wird, so entsteht mangansaures Alkali und Manganoxyd; bei Zutritt der Luft entsteht nur das Manganat.

$$3MnO_2 + 2KHO = K_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O.$$

$$MnO_2 + 2KHO + O = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Mangansuperoxydhydrat. Man kennt mehrere Hydroxyde des Manganbioxyds. Dieselben sind indessen nur schwierig frei von Basen, besonders Kali, zu erhalten.

Das Hydrat $4MnO_2 \cdot H_2O$ bildet sich durch Einwirkung conc. siedender Salpetersäure auf Manganhydroxyd (BERTHIER). Es bildet dichte braunschwarze Massen.

$3MnO_2 \cdot H_2O$ entsteht nach RAMMELSBERG (43) durch Verdampfen einer Lösung von Manganobromat. Dasselbe verliert sein Hydratwasser bei 200°.

$3MnO_2 \cdot 2H_2O$ bildet sich als schwarzes Pulver, wenn man Chlor im Ueberschuss auf in Wasser suspendirtes Manganocarbonat einwirken lässt (BERTHIER). Dasselbe kann durch Waschen mit Essigsäure von anhaftendem Carbonat befreit werden.

Durch unterchlorigsaure Alkalien wird aus Manganosalzlösungen ein dunkelbraunes Hydrat $2MnO_2 \cdot H_2O$ oder $Mn_2O_3(OH)_2$ gefällt (WINKELBLECH und DINGLER).

Nach OTTO (44) wird durch Einwirkung von Chlor auf eine mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Lösung eines Manganosalzes das Hydrat $MnO_2 \cdot H_2O$ gefällt. Dasselbe Hydrat hat FORCHHAMMER durch Behandeln des Manganhydroxyds mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Nach MITSCHERLICH bildet dasselbe sich durch Zersetzen der Mangansäure und Uebermangansäure durch Wasser oder Säuren. RAMMELSBERG (45) hat indessen durch allmählichen Zusatz von Wasser zu einer Mischung von übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure das Hydrat $3MnO_2 \cdot 2H_2O$ erhalten.

FREMY (46) stellt aus übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure zunächst schwefelsaures Mangansuperoxyd dar und versetzt die gelbe Lösung mit Wasser, wodurch $MnO_2 \cdot 2H_2O$ oder $Mn(OH)_4$ ausfällt. Nach WRIGHT und MENKE sind alle aus übermangansaurem Kalium und Säuren erhaltenen Niederschläge kalihaltig.

GORGEU (47) hat bei diesen Fällungen eine eigenthümliche Erscheinung beobachtet. Wenn beim Auswaschen des Niederschlags das Wasser, in welchem derselbe sich befindet, nicht mehr sauer reagirt, so bildet eine beträchtliche Menge desselben mit dem Wasser eine braune Flüssigkeit, welche im reflectirten Licht trübe, im durchfallenden Licht völlig klar erscheint. Diese Lösung geht durch Filtrirpapier und trübt sich nicht beim Schütteln und nach wochenlangem Stehen; wird aber der Lösung eine sehr geringe Menge gewisser Körper, wie Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Kalilauge, Ammoniak, Barytwasser zugesetzt, so wird dieselbe trübe und dann farblos, indem sich braunes Bioxyd ausscheidet.

Mangansuperoxydhydrate kommen mehr oder weniger rein in der Natur vor. Solche Mineralien sind die als Wad oder Manganschaum bekannten erdigen, braunen bis schwarzen Massen.

Mangansäureanhydrid, MnO_3 und **Mangansäure**, H_2MnO_4, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Die Salze der letzteren enstehen durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Kali, Natron, Baryt u. s. w., oder mit den salpetersauren

Salzen dieser Basen (vergl. Manganate, pag. 95). Die Säure ist zweibasisch und entspricht in ihrer Constitution der Schwefelsäure. Wenn concentrirte Schwefelsäure auf Kaliummanganat einwirkt, so zersetzt sich nach ASCHOFF (48) die Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd:

$$3H_2MnO_4 = H_2Mn_2O_8 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7, wird nach ASCHOFF dargestellt, indem man Kaliumpermanganat in concentrirte Schwefelsäure einträgt, welche sich in einem durch Kältemischung abgekülten Gefäss befindet. Die Uebermangansäure löst sich mit grüner Farbe. Allmählich scheiden sich ölige Tropfen des Anhydrids aus, die sich bei Temperaturerhöhung leicht zersetzen.

TERREIL (Bull. soc. chim. 1862, pag. 40) hat folgendes Verfahren angewendet. Man löst Kaliumpermanganat in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung. Die gelbgrüne Lösung wird in eine tubulirte Retorte gebracht, welche mit einem abgekühlten Ballon in Verbindung steht. Die Anwendung von Kork, überhaupt von organischen Stoffen, ist bei diesem Apparat auszuschliessen. Man erwärmt auf 60, nicht über 70°. Dann destillirt noch keine Schwefelsäure; es entwickeln sich purpurothe Dämpfe, die sich zu einer dicken, grünschwarzen Flüssigkeit verdichten. Man kann auf diese Weise nur kleine Mengen in einer Operation herstellen. Sobald eine gewisse Menge des Anhydrids sich gesammelt hat, tritt freiwillige von einer schwachen Detonation begleitete Zersetzung ein. Dabei bleibt als Rückstand ein fester braunschwarzer Körper, der für Manganoxyd gehalten wird. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure erheben sich ölige Anhydridtröpfchen an die Oberfläche der Flüssigkeit.

Das Uebermangansäureanhydrid wird von P. THENARD (49) als olivengrüne Flüssigkeit beschrieben; nach ASCHOFF hat dasselbe eine dunkelrothe, nach TERREIL eine grünschwarze Farbe mit metallischem Reflex. Die Flüssigkeit riecht ozonartig. Rasch auf 40° erhitzt, zersetzt sie sich lebhaft, indem sich Sauerstoff und Manganbioxyd entwickelt (TERREIL). Nach ASCHOFF tritt diese Zersetzung erst bei 65° ein, und es bildet sich dabei Manganioxyd. Auch das Sonnenlicht bewirkt Zersetzung. Vorsichtig erwärmt, bildet das Anhydrid purpurviolette Dämpfe. Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Mangansuperoxyd zersetzen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur (THENARD). Mit Wasser entsteht eine violette Lösung. Das Anhydrid ist ein höchst starkes Oxydationsmittel. Es entzündet augenblicklich Papier und Alkohol. Eine Lösung von Kaliumsulfit zersetzt es unter Lichtentwickelung.

Uebermangansäure, $H_2Mn_2O_8$ oder $HMnO_4$.

Zur Darstellung der Uebermangansäure bereitet man zunächst Bariummanganat durch Glühen von Bariumnitrat mit Braunstein. Das Bariummanganat wird gepulvert, in Wasser vertheilt und mit Schwefelsäure genau zersetzt. Statt Schwefelsäure anzuwenden, kann man auch Kohlensäure einleiten. Man decantirt die rothe Lösung und filtrirt sie über Asbest von den aus Bariumcarbonat, Mangansuperoxydhydrat und etwas unzersetztem Bariumpermanganat bestehenden Rückstand. Etwa in Lösung befindlicher Baryt wird durch ein paar Tropfen Schwefelsäure ausgefällt.

Man kann auch durch Behandlung von Kaliumpermanganat mit Silbernitrat Silberpermanganat darstellen, dies in Wasser lösen und mit der genau erforderlichen Menge Chlorbarium zersetzen und die Lösung dann wie vorhin behandeln.

HÜNEFELD empfiehlt, Bariumpermanganat durch concentrirte Phosphorsäure zu zersetzen und die Lösung einzudampfen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, wobei etwas Bariumphosphat zurückbleibt, und verdampft die Lösung wiederum. Die Uebermangansäure bleibt als rothbrauner, krystallinischer Rückstand, welcher weder Phosphorsäure noch Baryt enthält.

Die wässrige Lösung der Uebermangansäure ist im reflectirten Licht schön carmoisinroth, im durchfallendem Licht violett. Die concentrirte Lösung zeigt im Spectroskop starke Absorption im Grün und Gelb; die verdünnte Lösung zeigt fünf deutliche Absorptionsbänder in denselben Theilen des Spectrums [HOPPE-SEYLER (50)].

Die Uebermangansäure ist ein energisches Oxydationsmittel. Phosphor, Schwefel, Jod, selbst Kohlenstoff, auch Metalle, wie Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Silber werden bei längerer Berührung dadurch oxydirt. Organische Stoffe werden von der Lösung lebhaft angegriffen. Bei diesen Oxydationen bildet sich Manganhydroxyd oder Mangansuperoxydhydrat; wenn ein lösliches Salz entstehen kann, auch Manganoxydul (salz). So liefert die Uebermangansäure mit schwefliger Säure Mangansulfat, mit Salzsäure Manganchlorür.

Aus Ammoniak wird durch Uebermangansäure Stickstoff in Freiheit gesetzt [MITSCHERLICH (51)]:

$$3H_2Mn_2O_8 + 8NH_3 = 3Mn_2O_3 + 15H_2O + 4N_2.$$

Wenn die Uebermangansäure als einbasische Säure angesehen wird, so ist ihre Constitution $\overset{VII}{Mn}O_3 \cdot OH$; sie entspricht dann der Ueberchlorsäure, mit deren Salzen die Permanganate isomorph sind. Als zweibasische Säure betrachtet, leitet sie sich vom achtwerthigem Mangan ab: $OH \cdot O_3 \cdot \overset{VIII}{Mn} - \overset{VIII}{Mn} \cdot O_3 \cdot OH$.

Verbindungen des Mangans mit den Halogenen.

Manganochlorid, Manganchlorür, $MnCl_2$, entsteht, wenn man rothes Manganoxyd oder Mangancarbonat in einer Porcellanröhre glüht, durch welche man Chlorwasserstoffgas leitet. Auch beim Glühen von metallischem Mangan im Chlorwasserstoffstrom entsteht das Chlorid (ähnlich wie Eisen- und Chromchlorür). Ferner bildet es sich durch Glühen eines innigen Gemenges von reinem Manganbioxyd mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak im Tiegel. Dabei entwickelt sich Wasser, Stickstoff und Ammoniak. Der noch Superoxyd enthaltende Rückstand wird mit Wasser behandelt; aus der Lösung krystallisirt das Chlorür.

Das Manganchlorür ist sehr zerfliesslich und löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung. Bei Ausschluss der Luft, besser in einem Strom Chlorwasserstoffgas erhitzt, schmilzt es bei Rothgluth und sublimirt in höherer Temperatur in glänzenden, dünnen Blättchen. Mit Salpeter auf etwa 280° erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung rother Dämpfe, und es bleibt ein Oxychlorür von der Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot 3Mn_2O_3$ (PÉAN DE ST. GILLES (52).

Nach BRANDES (53) lösen 100 Thle. Wasser

von	10°	62·16 Thle.	Manganchlorür,
„	31·25°	85·72 „	„
„	62·5°	122·22 „	„
„	87·5°	122·22 „	„
„	106·25°	123·81 „	„

Das Salz löst sich in 2 Thln. Alkohol bei 11·25° zu einer grünen Lösung, aus welcher es durch Aether gefällt wird.

Gewässertes Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, entsteht durch Auflösen von Manganhydroxydul oder Mangancarbonat in Salzsäure. Alle höheren Manganoxyde lösen sich in Salzsäure zu Chlorür unter Entwicklung von Chlor. Aus der reinen Lösung krystallisirt das Salz in rosafarbenen vierseitigen Tafeln. Die Krystalle sind hygroskopisch, bei 35° sintern sie zu einer schwammigen Masse,

schmelzen bei 88° und bilden das Chlorür $MnCl_2 + 4H_2O$, dessen Wasser bei 100° gänzlich fortgeht. Sie lösen sich in Wasser und in Alkohol.

100 Theile Wasser lösen nach BRANDES

bei	8°	151	Thle.	$MnCl_2 + 4H_2O$
„	31·25°	265	„	„
„	62·5°	641	„	„
„	87·5°	641	„	„
„	106·25°	656	„	„

100 Thle. Alkohol von 75% lösen bei 10° 53 Thle., bei 25° 132 Thle., bei 43·75° 144 Thle., bei 87·5° 100 Thle. $MnCl_2 + 4H_2O$ (BRANDES). Aus der alkoholischen Lösung können Krystalle von der Zusammensetzung $MnCl_2 + 2C_2H_6O$ erhalten werden. In Aether ist das Salz unlöslich.

Ammonium-Manganchlorür, $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, bildet ein krystallisirendes Doppelsalz, dessen Lösung durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Technische Verwendung des Manganchlorürs. Manganchlorürlösung wird in grosser Menge bei der industriellen Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure gewonnen. Diese Manganlaugen enthalten ausser Manganchlorür noch die Chloride der andern im Braunstein vorkommenden Metalle, besonders Eisenchlorid, ferner die überschüssig angewendete Salzsäure und Chlor. Dieselben sind ein sehr lästiges Abfallprodukt der Chlorkalkfabriken, und es sind sehr viel Vorschläge gemacht und ausgeführt worden, um diese Laugen zu verwerthen oder mindestens unschädlich zu machen.

Das aus den Rückständen gewonnene Manganchlorür kann nach MALLET zur Reinigung des Leuchtgases dienen, da es Ammoniumsulfhydrat und -carbonat leicht zersetzt. LAMING stellte zu gleichem Zwecke Mangancarbonat, später auch Manganhydroxyd daraus dar. Dies Verfahren, bei dem das entstehende Schwefelmangan wieder in Manganhydroxyd umgewandelt wurde, musste indess der billigeren Leuchtgasreinigung mit Raseneisenerz weichen.

Die Manganlauge ist ein sehr gutes Desinfectionsmittel; auch in dieser Beziehung ist ihre Anwendung oft empfohlen worden.

Ferner können die Laugen zur Stahlfabrikation nutzbar gemacht werden. SCHAFFNER (54) empfiehlt, die Chlorlaugen mit Kalk zu fällen, die gemischten Oxyde in einem Flammofen zu calciniren und das eisenhaltige Manganoxyduloxyd beim Hochofenprocess als Zuschlag zu geben.

CROCKFORD (Engl. Pat. vom Jahre 1863), will den in Chlorlaugen durch Kalkmilch hervorgebrachten Niederschlag als braunen Farbstoff benutzen. Aehnlich LEYKAUF (55), der die Laugen eintrocknet, den Rückstand mit Phosphorsäure zusammenschmilzt, mit Ammoniak extrahirt, die Lösung eindampft, wieder schmilzt und mit Wasser auskocht; der Rückstand bildet dann das sogen. Nürnberger Violett.

In der Glasfabrikation hat man den durch Kalkmilch erzeugten Niederschlag an Stelle von Braunstein benutzt (65).

KUHLMANN (57), hat die Verarbeitung der Manganlaugen mit der Darstellung von Chlorbarium combinirt. Beim Erhitzen von Bariumsulfat, Kohle und Manganchlorür im Flammofen bildet sich Chlorbarium, Schwefelmangan und Kohlenoxyd.

$$BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = BaCl_2 + MnS + 4CO.$$

Durch Auslaugen mit Wasser und Krystallisation gewinnt man das Chlorbarium. Für das Schwefelmangan ist keine geeignete Verwendung vorhanden; durch Rösten liefert es zu arme Gase für die Schwefelsäurefabrikation.

P. W. HOFMANN hat die Aufarbeitung der Manganlaugen mit der Verwertung eines anderen lästigen Abfallproduktes der chemischen Grossindustrie, nämlich der Sodarückstände, combinirt. (Engl. Pat. vom J. 1866). Die Laugen werden mit dem Oxydationsprodukt des Sodarückstands, wesentlich Calciumsulfide und Calciumthiosulfat, versetzt. Es fällt ein Gemisch von Mangansulfür und Schwefel aus, welches nach dem Trocknen geröstet wird und dadurch schweflige

Säure für die Schwefelsäurefabrikation liefert. Der aus Manganoxyd und Mangansulfat bestehende Rückstand wird mit Natriumnitrat (Chilisalpeter) vermischt. Beim Glühen des Gemisches entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die als Oxydationsmittel in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik geleitet werden. Der Rückstand, aus Natriumsulfat und Manganoxyd bestehend, wird mit Wasser ausgelaugt, wobei man ersteres Salz in Lösung gewinnt. Das Manganoxyd kann vortheilhaft in den Glasfabriken Verwendung fieden.

Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, die Manganlaugen der Chlordarstellung so zu verarbeiten, dass das in ihnen enthaltene Mangan in eine Verbindung übergeführt wird, die wieder zur Gewinnung von Chlor dienen kann. Von der grossen Anzahl der in dieser Beziehung ausgearbeiteten Verfahren werden nur zwei im Grossen ausgeübt, das von DUNLOP und vornehmlich das von WELDON. Jenes beruht auf der Oxydation von Mangancarbonat (s. dasselbe pag. 85), dieses auf der Darstellung von Calciummanganit (pag. 92).

Manganchlorid, Mn_2Cl_6, wird durch Lösen von Manganhydroxyd in kalter Salzsäure gebildet. Die braune Lösung riecht nach Chlor. Wenn man Chlorgas bei 5° in eine concentrirte Manganchlorürlösung leitet, so scheidet sich eine gelbe, krystallinische Masse aus, die sich leicht zersetzt (JOHN). Die Manganchloridlösungen sind wenig beständig. Auf Zusatz von viel Wasser oder von Alkali scheidet sich Manganhydroxyd aus.

Mangantetrachlorid, $MnCl_4$. Wenn man Mangansuperoxyd, welches sich in wasserfreiem Aether befindet, mit Chlorwasserstoffgas behandelt, so entwickelt sich nicht Chlor, sondern es entsteht das Tetrachlorid, welches sich im Aether mit grüner Farbe löst. Der Körper verändert sich sehr leicht durch die Einwirkung der verschiedensten Stoffe, indem Manganchlorür entsteht. In Schwefelkohlenstoff ist derselbe unlöslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $MnCl_4 + 12(C_2H_5)_2O + 2H_2O$ [NICKLÈS (58)].

Mangansuperchlorid, $MnCl_7$, entsteht nach DUMAS (39), wenn man geschmolzenes Chlornatrium nach und nach einer Lösung von Kaliumpermanganat in concentrirter Schwefelsäure zusetzt. Es entwickelt sich ein gelbes Gas, welches sich bei —15 bis—20° zu einer braungrünen Flüssigkeit verdichtet. Das Chlorid zersetzt sich leicht an feuchter Luft unter Entwickelung purpurrother Dämpfe. Durch Einwirkung einer Base entsteht das Permanganat und das Chlorid der Base. Nach ASCHOFF (48), entsteht bei obiger Reaction nicht dies Chlorid, sondern ein Manganoxychlorid. LUCK (60), hat das Absorptionspectrum dieses Chlorids untersucht.

Manganoxychlorid. Nach PÉAN DE ST. GILLES (52) entsteht ein Manganoxychlorid von der Zusammensetzung $3Mn_2O_3 \cdot Cl_2$ durch Erhitzen von Manganchlorür und Natriumnitrat auf nicht über 280°. Bei 220° entwickeln sich rothe Dämpfe in grosser Menge. Das feste Reductionsprodukt wird durch Waschen mit Wasser von löslichen Chloriden befreit und bildet ein schwarzes, dem Mangansuperoyyd ähnliches Pulver.

Manganobromid, Manganbromür, $MnBr_2$, entsteht durch Erhitzen von fein zertheiltem Mangan im Bromdampf. In Lösung erhält man das Bromür durch Zersetzung von Mangancarbonat mittelst Bromwasserstoffsäure oder durch Behandlung von Mangansuperoxyd mit Bromwasser. Aus der Lösung kann man kleine, farblose, zerfliessliche Krystalle erhalten. Durch Erhitzen bei Luftabschluss nehmen dieselben eine schön rothe Farbe an, in Berührung mit Luft tritt Zersetzung ein.

Mangantetrabromid, $MnBr_4$, in Verbindung mit Aether, entsteht nach NICKLÈS wie das Tetrachlorid und zeigt analoge Eigenschaften.

Manganojodid, Manganjodür, MnJ_2, entsteht wie das Bromür. Durch

Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme erhält man Krystalle, $MnJ_2 + 4H_2O$. Es ist isomorph dem Chlorür, zerfliesslich und wird durch Einwirkung der Luft und des Lichtes braun. Bei Abschluss der Luft geglüht, wird es nicht zersetzt. Beim Erhitzen im Sauerstoff brennt es wie Schwamm unter Entwickelung von Joddämpfen.

NICKLÈS hat durch Schütteln von Manganjodür, Jod und Aether eine sehr wenig stabile Verbindung von Mangantetrajodid und Aether dargestellt.

Manganofluorid, Manganfluorür, $MnFl_2$, entsteht durch Auflösen von Mangancarbonat in wässriger Fluorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich hellrosafarbene, kleine Krystalle aus. Das Fluorür ist in Wasser ziemlich, in wässriger Flusssäure leicht löslich (BERZELIUS).

Manganifluorid, Mn_2Fl_6. Durch Auflösen von Manganhydroxyd in Flusssäure entsteht eine dunkelrothe Lösung, aus welcher sich bei freiwilliger Verdunstung rubinrothe bis dunkelbraune prismatische Krystalle absetzen. Das Salz zersetzt sich in wässriger Lösung durch Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser. Die Flüssigkeit wird sauer, und es scheidet sich ein basisches Fluorid aus. Ammoniak fällt aus der Lösung Manganhydroxyd ohne Beimischung von Fluorid.

Mangantetrafluorid, $MnFl_4$, kann durch Mischen reiner Fluorwasserstoffsäure mit fein gepulvertem Mangansuperoxyd in der Platinschale dargestellt werden. Es entsteht eine Lösung, welche sehr oxydirende Eigenschaften besitzt. Auch durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die Aetherverbindung des Mangantetrachlorids entsteht nach NICKLÈS das Tetrafluorid. Dasselbe ist löslich in Alkohol. Alkalilösungen und viel Wasser zersetzen es unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat.

Mit Fluorkalium bildet sich ein rosafarbener Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $MnFl_8 4KFl$ hat. Das Doppelfluorid schmilzt beim Erhitzen, wobei es blau wird, verliert Tetrafluorid und giebt ein neues Salz, welches der Formel $MnFl_4 \cdot 16KFl$ entspricht. Letzterer Körper entsteht auch bei der Behandlung von Mangansuperoxyd mit saurem Fluorkalium.

Ein Fluorammonium-Mangantetrafluorid entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie das Kaliumsalz.

Manganperfluorid, $MnFl_7$. Wenn man ein Gemisch von Kaliumpermanganat und Fluorkalium in einem Platinapparat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht nach WÖHLER (61) ein grüngelbes Gas, welches Glas leicht angreift, indem Fluorsilicium und Uebermangansäure entstehen. An feuchter Luft giebt es purpurfarbene Dämpfe. Es zersetzt Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung, indem Chlor frei wird. In Wasser geleitet, bildet es eine purpurrothe Lösung, welche Fluorwasserstoffsäure und Uebermangansäure enthält. Die Lösung löst metallisches Kupfer, Silber, Quecksilber ohne Gasentwickelung und entfärbt sich dabei. Beim Verdampfen der Lösung entsteht Manganfluorid, Fluorwasserstoff und Sauerstoff.

Manganoxyfluorid entsteht in Verbindung mit Fluorkalium nach NICKLÈS (62) durch allmähliches Hinzufügen einer Lösung von Mangantetrafluorid zu einer siedenden Lösung von Fluorkalium. Das sich ausscheidende rosarothe Pulver hat die Zusammensetzung $MnFl_2O \cdot 4KFl$.

Manganfluosilicat, Kieselfluormangan, $MnSiFl_6 + 6H_2O$, entsteht durch Auflösen von Mangancarbonat in Kieselfluorwasserstoffsäure. Es krystallisirt in sechsseitigen, langen Prismen von rother Farbe. Beim Erhitzen verliert es zunächt sein Krystallwasser; dann entwickelt sich Fluorsiliciumgas, und es bleibt Manganfluorür in der Form der ursprünglichen Krystalle.

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Mangansulfür, Manganosulfid, MnS. Dies Sulfid kommt mineralisch vor als Manganglanz oder Alabandin in Würfeln vom Vol.-Gew. 3·95; dieselben haben schwarze Farbe und geben ein grünes Pulver.

Künstlich erhält man das Schwefelmangan durch Erhitzen von Manganoxyd, -sulfat oder -carbonat im Schwefelwasserstoffstrom; ferner durch Glühen eines Gemisches von Braunstein und Schwefel, wobei schweflige Säure entweicht:

$$MnO_2 + 2S = MnS + SO_2.$$

Weiter entsteht es, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über erhitztes Manganhydroxyd leitet. Auch durch Reduction von Mangansulfat mit Kohle entsteht Mangansulfür, welches aber häufig Oxysulfid beigemengt enthält.

Auf nassem Wege erhält man Mangansulfür durch Fällen der Lösung eines Manganosalzes mittelst Ammoniumsulfhydrats als fleischfarbenen Niederschlag, der an der Luft durch Oxydation zu Manganhydroxyd braun wird. Wenn der schnell getrocknete Niederschlag bei Luftabschluss geglüht wird, so wird er unter Wasserabgabe grün. Man reinigt das Product durch gelindes Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom; vorhandenes Sulfid geht dabei in Sulfür über, und Schwefel verflüchtigt sich.

Das auf trocknem Wege dargestellte Sulfür ist geschmolzen eine stahlgraue Masse von Glasglanz, welche ein graugrünes Pulver giebt (Berthier). Das als grünes Pulver erhaltene Sulfür wird an der Luft braun. Beim Glühen an der Luft entwickelt es schweflige Säure und geht in rothes Manganoxyduloxyd über Durch Erhitzen im Wasserdampf entsteht rothes Oxyd, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff:

$$3MnS + 4H_2O = Mn_3O_4 + 3H_2S + H_2.$$

Von Säuren wird es leicht zersetzt; Chlor wirkt nur sehr langsam darauf ein, indem sich Manganchlorür und Chlorschwefel bilden.

Das gefällte Schwefelmangan ist fleischfarben, oxydirt sich sehr rasch an der Luft und verwandelt sich, auf 100° an der Luft erwärmt, in ein Gemisch von Manganoxyd, Mangansulfat und Schwefel. Beim Glühen entsteht vorwiegend Mangansulfat, etwa 44 $\frac{0}{0}$, neben Manganoxydul, Mangansuperoxyd und schwefliger Säure [P. W. Hofmann (63)]. Bei Luftabschluss geglüht, verliert es Wasser und geht in grünes Mangansulfür über (Berzelius). Es wird von Säuren, auch von Essigsäure, mit Leichtigkeit unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst. Es ist in geringem Maasse löslich in Ammoniumsulfhydrat (Wackenröder), auch in Schwefelwasserstoffwasser (Gorgeu). In Gegenwart der Lösungen von Eisen, Kupfer, Blei, Kobalt, Nickel und Silber löst es sich auf, indem die entsprechenden Sulfide gefällt werden (Anthon). Nach Gorgeu (64) hat diese Fällbarkeit ihre Ursache in der Löslichkeit des Mangansulfürs in Schwefelwasserstoff.

Wenn man concentrirte Lösungen von Manganochlorid oder -sulfat mit Ammoniaksulfhydrat fällt, so entsteht ein rosarother Niederschlag, der allmählich grün und pulverig wird. Wenn Salmiak in der Lösung zugegen ist, so ist der Niederschlag schwarzgrün und besteht aus kleinen, achteckigen Tafeln. Manganchlorid, phosphorsaures und oxalsaures Manganoxydul liefern ebenfalls grünes Sulfür. Kalium- und Natriumsulfid geben niemals grünes Mangansulfür [Fresenius (65), Muck (66), de Clermont und Guyot (67)]. Das rosafarbene Sulfür kann mit viel Wasser bis auf 305° erhitzt werden, ohne dass es eine Veränderung erleidet; mit wenig Wasser dagegen wird es zu grünem Sulfür. Dieselbe Umwandlung erfährt es beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 250° in geschlossenen Röhren; Ammoniakgas bringt in der Hitze die umgekehrte Reaction hervor.

Beim Erhitzen auf 250° verändert sich das rosa Sulfür nicht; beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 220° geht es in grünes Sulfür über (P. DE CLERMONT und GUYOT).

Mangànkaliumsulfür. Kalium- und Natriumsulfosalze des Mangans entstehen nach VOELCKER durch Glühen eines Gemenges von wasserfreiem Manganosulfat mit $\frac{1}{2}$ Kohle, 3 Thln. Kalium-(Natrium-)carbonat und Schwefel. Beim Auslaugen der Schmelze mit siedendem Wasser bleibt ein rothes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $3MnS \cdot K_2S$ zurück.

Wenn man 1 Thl. Manganosulfat mir 6 Thln. Kalciumcarbonat und 6 Thln. Schwefel schmilzt, so entsteht grünes Mangansulfür und eine unlösliche Verbindung in hellrothen Blättchen, welche wahrscheinlich $2MnS \cdot K_2S$ zusammengesetzt ist.

Manganoxysulfid, $MnS \cdot MnO$, entsteht, wenn man Manganosulfat im Wasserstoffstrom glüht. Die Verbindung ist heller grün als das Sulfür. An der Luft gelinde erhitzt, entzündet sie sich und wird zu rothem Manganoxyduloxyd. Säuren lösen den Körper unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff [ARFVEDSON (68)].

Manganbisulfid, MnS_2, kommt in der Natur als Hauerit in braunschwarzen, glänzenden Oktaëdern vom Vol.-Gew. 3·463 vor. Künstlich ist dasselbe durch Erhitzen von Mangansalzlösung und Alkalipolysulfid in geschlossener Röhre auf 180° zu erhalten [SENARMONT (69)]. Es bildet ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches an der Luft beständig ist und von Säuren zersetzt wird.

Manganselenür entsteht als Hydrat, wenn eine Alkaliselenidlösung durch eine Manganosalzlösung zersetzt wird. Es bildet ein hellrothes Pulver, das sich an der Luft zersetzt, indem es dunkler wird.

Verbindungen mit Phosphor und Arsen.

Manganphosphide. Mangan vereinigt sich mit Phosphor bei Rothgluth (PELLETIER). Nach SCHRÖTTER (70) entsteht dabei die amorphe Verbindung Mn_6P_2 vom Vol.-Gew. 4·94. Durch Reduction von Manganpyrophosphat mit Zuckerkohle in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel entsteht nach STRUVE (71) eine dem Gusseisen ähnliche, sehr spröde Verbindung, deren Zusammensetzung zwischen Mn_3P_2 und Mn_4P_2 liegt. Dieselbe ist etwas löslich in Salzsäure und Schwefelsäure, leicht löslich in Königswasser.

Durch Glühen von Manganchlorür im Phosphorwasserstoff hat H. ROSE ein Manganphosphid von metallischem Aussehen erhalten, das nahezu der Zusammensetzung Mn_3P_2 entspricht. Es ist unlöslich in Salzsäure.

MERKEL und WÖHLER (72), erhielten durch Schmelzen von 10 Thln. Braunstein, 10 Thln. weissgebrannten Knochen, 5 Thln. Quarzsand und 3 Thln. Kienruss einen krystallinischen Regulus von der Farbe des Gusseisens und 5·95 Vol.-Gew., welches der Zusammensetzung Mn_5P_2 entsprach. Salzsäure löste ihn nur zum Theil, so dass hier wahrscheinlich ein Gemisch zweier Phosphide, Mn_3P_2 (in Salzsäure löslich) und Mn_7P_2, entstanden war.

Manganarsenid, ist als Mineral aufgefunden worden, welches 51·8 % Arsen und 45·5 % Mangan enthält [KANE (73)]. Es ist hart, stahlgrau, und bedeckt sich an der Luft mit einer schwarzen Schicht. An der Luft erhitzt verbrennt es mit bläulicher Flamme. Vol.-Gew. 5·55. Zu einem ähnlichen Körper verbindet sich Arsen mit metallischem Mangan bei Rothgluth.

Verbindungen mit Kohlenstoff, Bor und Silicium.

Das durch Reduction mit Kohle aus den Oxyden erhaltenene Manganmetall enthält stets etwas Kohle beigemengt, welche beim Lösen des Metalls in Säuren zurückbleibt.

Nach BROWN (74) entsteht ein Mangancarbid, MnC, durch Glühen von Mangansulfocyanat, ein solches MnC_2 durch Glühen von Mangancyanid. Diese Körper bilden feine, brennbare Pulver und, wenn die Zersetzung langsam erfolgte, farblose, glänzende Oktaëder.

TROOST und HAUTEFEUILLE (75) haben Mangan- und Eisencarbide calorimetrisch untersucht, indem diese Verbindungen durch Auflösen mit Quecksilberchlorid in Chlorüre übergeführt wurden. Während reines Eisen bei dieser Umwandlung 827 Cal. für ein Gramm ergab, graues Gusseisen mit 2·4 % gebundenem Kohlenstoff 879 und weisses Gusseisen mit 4 % C 896 Cal. ergab, woraus

folgt, dass die Vereinigung beider Elemente unter Wärmeabsorption vor sich geht, ist es beim Kohlemangan umgekehrt. Ein Mangancarbür, durch Reduction von Manganoxyd mit Kohle dargestellt, mit 4·8 § Kohlenstoff, gab bei der Chlorirung mit Quecksilberchlorid 1190 Cal. (weit mehr, als das entsprechende Kohlenstoffeisen), ein ebenso dargestelltes mit 5·8 § C 1010 Cal., ein durch Schmelzen von Mangan im Kohletiegel erhaltenes mit 6·7 § C nur 260 Cal. pro Gramm. Die Verbindung von Kohlenstoff und Mangan erfolgt also unter Wärmeentwickelung. Der bedeutende Wärmeverlust im letzt erwähnten Falle lässt dies Carbid als eine bestimmte chemische Verbindung erscheinen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Mn_3C. Bei langsamem Erkalten zeigte die graphitartige, glänzende Verbindung deutliche Spaltungsrichtungen.

Manganborid, MnB_2. Mangan vereinigt sich leichter als Eisen mit Bor. TROOST und HAUTEFEUILLE (76) haben ein Bormangan durch Erhitzen des Mangancarbids, Mn_3C, mit Borsäure im Kohletiegel erhalten.

$$Mn_3C + 3B_2O_3 + 8C = 3MnB_2 + 9CO.$$

Dasselbe bildet kleine, grauviolette Krystalle, welche sich in Säuren unter Wasserstoffentwickelung lösen und Wasser bei 100° zersetzen. Feuchtes Quecksilberchlorid verwandelt es in Manganchlorür, Borsäure und Salzsäure, wobei 1697 Cal. pro Gramm frei werden.

Mangansilicid. WÖHLER (77) erhielt ein Siliciummangan auf folgendem Wege. Ein Gemisch gleicher Theile Manganfluorür, Wasserglas, Kryolith nnd Natrium wird in einen hessischen Tiegel gestampft und mit einer Schicht Chlornatrium und Chlorkalium bedeckt. Man erhitzt im Windofen, und nach Vollendung der Reaction wird noch eine Zeit lang starke Hitze gegeben. Es erfolgt ein harter, spröder Regulus von blättriger Textur, welcher 11·7 § Si enthält. Durch Schmelzen eines Gemisches von Natrium-Manganochlorid, Flussspath und Wasserglas erhielt WÖHLER eine Verbindung mit 13 § Si, welche der Formel Mn_5Si_2 entspricht. Ein Silicid mit 6·48 § Si wurde durch Schmelzen von Manganchlorür, Flussspath, Kieselfluorkalium und Natrium, ein solches mit 11·33 § Si durch Schmelzen von Manganchlorür, feinem Sandkryolith und Natrium dargestellt. Das Mangansilicid löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff. Eine Schicht dichter Kieselsäure, die sich auf dem Silicid ablagert, verzögert die Einwirkung der Salzsäure.

TROOST und HAUTEFEUILLE (78) haben die calorimetrischen Verhältnisse des Mangansilicids studirt. Sie haben dasselbe durch Glühen von Mangan und Silicium dargestellt. Die Vereinigung findet unter erheblicher Wärmentwicklung statt.

Sauerstoffhaltige Salze.

I. Manganosalze.

Manganochlorat, $Mn(ClO_3)_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung zwischen Mangansulfat und Bariumchlorat. Die bei niedriger Temperatur verdunstete Lösung liefert schöne Krystalle. Das Salz zersetzt sich leicht auch am Licht und bildet Manganoxyd.

Manganoperchlorat, $Mn(ClO_4)_2$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Zerfliessliches Salz, das auch in absolutem Alkohol löslich ist.

Manganbromat, $Mn(BrO_3)_2$, ist dem Chlorat völlig analog.

Manganjodat, $Mn(JO_3)_2$, bildet, durch doppelte Zersetzung dargestellt, einen hellrothen pulverigen Niederschlag, welcher 4·26 § Wasser enthält. Nah RAMMELSBERG löst sich das Salz in 200 Thln. Wasser.

Manganonitrat $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$. Dies Salz ist bereits von SCHEELE durch Behandlung von Braunstein mit concentrirter Salpetersäure dargestellt worden. Einfacher erhält man dasselbe durch Auflösen von Mangancarbonat in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der Lösung. Es ist schwierig in Krystallen, langen, farblosen Nadeln zu erhalten, ist sehr zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Bei 28° schmilzt es in seinem Krystallwasser, bei 129·5° siedet diese Lösung, worauf sich schwarzes Mangansuperoxyd ausscheidet.

DITTE (79), hat mehrere Hydrate des Nitrats dargestellt. Wenn man das geschmolzene Salz mit $6H_2O$ zum Sieden bringt und in dem Maasse, als sich saure

Dämpfe entwickeln, Salpetersäure hinzufügt, so erhält man eine syrupöse Masse, die nur sehr wenig Superoxyd enthält. Wird diese in rauchende Salpetersäure gebracht, so erscheint ein Niederschlag von kleinen, rosafarbenen Krystallen, die, nachdem die Säure abgesaugt ist, äusserst hygroskopisch sind. Wenn beim Erhitzen des Nitrats keine Salpetersäure zugesetzt wird, so entwickeln sich rothe Dämpfe, und es scheidet sich viel Bioxyd ab. Die nach dem Erkalten feste Masse enthält aber noch Wasser. Wenn sie in heisse Salpetersäure gebracht wird, so lässt die vom Bioxyd getrennte Lösung beim Erkalten Krystalle des Salzes $2Mn(NO_3)_2 + 5H_2O$ ausfallen.

Basisches Manganonitrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot MnO + 3H_2O$, entsteht, wenn man concentrirte Natronlauge in eine siedende 60proc. Lösung von Mangannitrat giesst und die Lösung bei Luftabschluss erkalten lässt. Es krystallisiren dann feine Nadeln aus, die am Licht und an feuchter Luft sich zersetzen. Durch Einwirkung des Wassers bildet sich Manganoxydul und neutrales Nitrat. In der Wärme bei 100°, entwickeln die Krystalle Wasser und rothe Dämpfe, bei 160–170° bleibt Mangansuperoxyd zurück [GORGEU (80)].

Manganonitrit, $Mn(NO_2)_2$, ist von MITSCHERLICH durch doppelte Zersetzung und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum in Form gestreifter Prismen dargestellt worden. Zerfliessliches, auch in Alkohol lösliches Salz.

Manganosulfat, schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$, entsteht durch Auflösen von Mangancarbonat in verdünnter Schwefelsäure. Durch Eindampfen der Lösung erhält man schwach rosa gefärbte Krystalle des Salzes. Auch durch Erwärmen von Manganbioxyd mit Schwefelsäure bildet sich das Sulfat; ebenso durch Lösen von metallischem Mangan in verdünnter Schwefelsäure. Ein anderes Verfahren besteht in dem Glühen eines Gemisches von Ferrosulfat und Manganbioxyd und Auslaugen des Rückstands mit Wasser, wobei Eisensesquioxyd und Manganbioxyd zurückbleiben.

BRUNNER (81) empfiehlt, in einem Tiegel 100 Thle. Braunstein, mit 40 Thln. Schwefel und 10 Thln. Kohlenpulver zu glühen. Die erkaltete, pulverisirte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, und dann mit Wasser ausgelaugt. Die wässerige Lösung wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um das vorhandene Eisen in Oxyd überzuführen, eingedampft. Der schwach geglühte Rückstand wird wieder mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit etwas kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Mangan digerirt, um alles Eisen auszuscheiden. Nach der Trennung vom schwefelsauren Kalk wird die Lösung zur Krystallisation des Mangansulfats eingedampft.

Das zwischen 0° und 6° auskrystallisirende Mangansulfat, $MnSO_4 + 7H_2O$, ist isomorph mit dem Eisenvitriol. Die bei Temperaturen zwischen 7° und 20° erfolgenden Krystalle enthalten nur 5 Mol. Krystallwasser und sind mit dem Kupfervitriol isomorph [MITSCHERLICH (51)]. Zwischen 20° und 30° scheidet sich das Mangansulfat in rhombischen sechsseitigen Prismen aus, welche fast farblos sind und 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das siebenfach gewässerte Salz schmilzt bei 18°. Wenn man die so erhaltene Flüssigkeit etwas concentrirt, so scheidet sich ein Salz mit $2H_2O$ aus. Nach BRANDES verwittert das Salz mit $7H_2O$ bei 10 bis 12° und verwandelt sich in ein Salz mit $6H_2O$, welches bei 18° noch 2 Mol. H_2O verliert. Wenn der Manganvitriol, mit wasserfreiem Alkohol befeuchtet, einige Zeit bei 10° bleibt, so zerfällt das Salz zu einem Pulver, welches $5H_2O$ enthält; bei 20° bildet sich das Salz mit $4H_2O$. KÜHN (82) giebt an, dass, wenn man eine concentrirte Mangansulfatlösung mit Schwefelsäure vermischt und eindampft, ein körniges Salz

mit 1 Mol. H_2O sich ausscheidet. Das gewöhnliche Mangansulfat ist das mit 4 Mol. Krystallwasser.

Das Mangansulfat ist sehr löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz bedarf 1·77 Thle. Wasser von 6·25° zur Lösung, 1·667 Thle. von 18·75°, 1·457 Thle. von 37·5°, 1·494 Thle. von 75° [BRANDES (83)]. Das Salz $MnSO_4 + 4H_2O$ ist in siedendem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Dies Hydrat existirt in den Lösungen zwischen 20° und 30°. Nach BRANDES löst sich 1 Thl.

in 0·833 Thln.	Wasser	von	6·25°
„ 0·790	„	„	10
„ 0·820	„	„	18·75
„ 0·870	„	„	37·50
„ 0·690	„	„	75
„ 1·070	„	„	101·25

Es ist unlöslich in absolutem Alkohol. Wenn eine Lösung in Alkohol von 15—50§ bei gewöhnlicher Temperatur den Sättigungspunkt erreicht, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere weniger Alkohol und mehr Salz gelöst enthält als die obere [SCHIFF (84)].

Das siebenfach gewässerte Sultat bedarf kaum 0·5 Thle. Wasser von 18·65° zur Lösung [FR. JAHN (85)].

Nach ETARD (Compt. rend. 86) nimmt die Löslichkeit des Mangansulfats von 0—55° zu, von 55—145° ab. Die zunehmende Löslichkeit ist die des fünffach gewässerten Salzes. Von 55° ab scheidet sich das Salz $MnSO_4 + 2H_2O$ aus, das bei 145° völlig unlöslich ist. Die Löslichkeiten bei über 100° wurden im zugeschmolzenen Rohr bestimmt.

Das wasserfreie Sulfat schmilzt bei Rothgluth, ohne sich zu zersetzen. Bei höherer Temperatur entwickeln sich schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid und Manganoxyduloxyd bleibt zurück: $3Mn(SO_4) = SO_2 + 2SO_3 + Mn_3O_4$. Beim Glühen im Wasserstoffstrom wird das Sulfat zu einem grünen Manganoxysulfid, Mn_2OS, reducirt.

Das neutrale Sulfat löst sich in 20 Thln. siedender Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich zwei saure Mangansulfate aus, das nicht schmelzbare, in Prismen krystallisirende Salz $MnSO_4 \cdot H_2SO_4$ und das schmelzbare, Blättchen bildende Salz $MnSO_4 \cdot 2H_2SO_4$. Wenn man Schwefelsäure von 1·6 Vol.-Gew. anwendet, so erhält man perlmutterglänzende Blätter des gewässerten Salzes $MnSO_4 \cdot H_2SO_4 + H_2O$.

Basisches Mangansulfat, $2MnSO_4 \cdot MnO + 3H_2O$, entsteht, wenn man langsam eine warme Lösung von 3—5§ Kalihydrat in einen grossen Ueberschuss einer siedenden Lösung von 20—25§ krystallisirtem Mangansulfat giesst und kocht, bis der voluminöse, weisse Niederschlag in ein schweres Pulver rosagefärbter Krystalle verwandelt ist. Die rhombischen Krystalle werden durch lange fortgesetztes Auswaschen zersetzt [GORGEU (88)].

Kalium-Mangansulfat, $MnSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$, krystallisirt aus den gemischten Lösungen beider Sulfate in farblosen Krystallen. PIERRE hat das Salz $MnSO_4 \cdot K_2SO_4 + 4H_2O$ in fast weissen Schuppen erhalten. Nach MARIGNAC krystallisirt zwischen 40° und 50° das monoklinische, hell rosa gefärbte Salz $MnSO_4 \cdot K_2SO_4 + H_2O$ aus.

Ammonium-Mangansulfat wird wie das Kaliumsalz gewonnen und ist diesem sehr ähnlich. Es zerfliesst an feuchter Luft.

Aluminium-Mangansulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot MnSO_4 + 24H_2O$, ist in Afrika

mineralisch in glänzenden, asbestartigen Krystallen gefunden worden. Das Salz krystallisirt nicht, wie die Alaune, in Octaëdern; auch enthält es nach den Analysen von APJOHN und KANE (46) $25H_2O$. Der Keromohalit von Uri ist ein Magnesiumalaun, in dem das Magnesium zum Theil durch Mangan vertreten ist [SCHWEITZER und KENNGOTT (87)].

Manganosulfit, $MnSO_3$. Wenn eine verdünnte Lösung von Manganchlorür allmählich mit Alkalisulfit versetzt wird, so lange als der Niederschlag sich wieder auflöst, und die Lösung dann der Ruhe überlassen wird, oder wenn eine concentrirte Lösung eines Mangansulfits in wässriger schwefliger Säure langsam über Aetznatron verdunstet, so ergeben sich monoklinische Krystalle des Sulfits $MnSO_3 + 3H_2O$. Findet die Fällung dagegen bei Siedehitze statt, so erfolgen rhombische Krystalle, $MnSO_3 + H_2O$. Letztere verwandeln sich beim Abkühlen in der Lösung oder in reinem Wasser, besonders wenn etwas schweflige Säure zngegen ist, rasch in das dreifach gewässerte Salz. Wenn das mit heissem Wasser befeuchtete Salz schnell getrocknet wird, so kann man die rhombischen Krystalle conserviren; sie verlieren ihr Wasser bei 150°.

Das in der Kälte erhaltene Salz mit $3H_2O$ ist heller gefärbt und giebt Wasser bei niedrigerer Temperatur ab, als das vorige. Es ist wenig löslich in Wasser. 10000 Thle. lösen in der Kälte 1 Thl., in der Wärme 2 Thle. Salz; leicht löslich, bis zu 17 %, in wässriger schwefliger Säure. An der Luft, besonders an feuchter, oder in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich rasch zu Sulfat. Durch Einwirkung von Chlor findet die Oxydation sofort statt. Beim Erhitzen geht bei 70° Wasser fort, bei Weissgluth an der Luft hinterbleibt rothes Oxyd, Mn_3O_4. Im Wasserstoffstrom geglüht, wird es zu Manganoxydul (87 %) und Mangansulfür (13 %).

Kaliummangansulfit, $MnSO_3 \cdot K_2SO_3$, entsteht, wenn eine 20proc. Lösung von Kaliumsulfit mit schwefliger Säure gesättigt wird, in dieser Lösung 4 % Mangansulfit gelöst werden und das Ganze über einer die schweflige Säure absorbirenden Substanz verdunstet. Das Salz bildet hexagonale Blätter. Aus der Mutterlauge scheiden sich auf dem Wasserbad prismatische, sternförmig gruppirte Nadeln des Salzes $2MnSO_3 \cdot K_2SO_3$ ab.

Diese Doppelsulfite sind schwach rosa gefärbt; sie oxydiren sich leicht an feuchter Luft. Das erstere ist in Wasser wenig löslich und wird selbst durch siedendes Wasser nicht leicht zersetzt [GORGEU (89)].

Ammonium-Mangansulfit, $MnSO_3 \cdot (NH_3)_2SO_3$, wird durch Verdampfen der Lösung der Sulfite in wässriger schwefliger Säure auf dem Wasserbad erhalten. Es bildet hexagonale Blätter und Prismen mit Perlmutterglanz, widersteht oxydirenden Einwirkungen besser als die Kalium- und Natriumdoppelsufite und kann auf 180° ohne Zersetzung erhitzt werden (GORGEU).

Manganhyposulfat, Mangandithionat, MnS_2O_6. Fein gepulvertes Mangansuperoxyd wird in Wasser suspendirt und mit Schwefligsäuregas behandelt. Aus der Lösung ist das sehr lösliche Hypposulfat schwierig krystallisirt zu erhalten; nach KRAUT (90) krystallisirt es rhombisch mit 3 Mol. Wasser.

Manganthiosulfat, unterschwefligsaures Manganoxydul, MnS_2O_3, wird durch Fällen einer Mangansulfatlösung mit Strontiumthiosulfat erhalten oder durch Lösen frisch gefällten Mangansulfürs in wässriger schwefliger Säure (RAMMELSBERG). Beim Eindampfen der wässrigen Lösung zersetzt sich das Salz. Es ist unlöslich in Alkohol und wird dadurch aus der wässrigen Lösung, aber nur in Form einer sehr concentrirten Lösung, gefällt.

Manganselenit, $MnSeO_3 + 2H_2O$, wird durch Lösen von Mangancarbonat in wässriger seleniger Säure dargestellt. Das neutrale Salz bildet ein weisses, unlösliches Pulver. Ein Manganbiselenit, $MnO \cdot 2SeO_2$, entsteht nach BERZELIUS durch Einwirkung von seleniger Säure auf das neutrale Salz. Dasselbe ist löslich in Wasser und krystallisirbar.

Mangantellurat, $MnTeO_3$, entsteht als fast weisser, flockiger Körper durch Einwirkung von Tellursäure auf Mangancarbonat.

Mangantellurit, $MnTeO_2$, wird in analoger Weise gebildet.

Manganocarbonat, $MnCO_3$, kommt in der Natur vor, meistens in Gemeinschaft mit Calciumcarbonat und Ferrocarbonat, mit welchen es isomorph ist. Der Manganspath oder Rodochrosit krystallisirt hexagonal, ist gewöhnlich rosafarben, hat das Vol.-Gew. 3·04 und die Härte 4—5. Künstlich hat SÉNARMONT (91) krystallisirtes Mangancarbonat durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumcarbonat auf Manganchlorürlösung in geschlossenen Röhren bei 150° dargestellt.

Durch Fällung eines Mangansalzes mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat erhält man ein wasserhaltiges Carbonat. Nach H. ROSE fällt beim Vermischen der Lösungen molecularer Mengen von Manganosulfat und Natriumcarbonat das basische Salz $5MnCO_3 \cdot Mn(OH)_2$.

Das gefällte Carbonat ist ein weisses Pulver mit 7—13% Wasser, das sich beim Glühen in Manganoxydul und Kohlensäure, bei Zutritt der Luft in rothes Manganoxyduloxyd zersetzt. Sein Vol.-Gewicht ist nach SCHROEDER 3·13. Es ist fast unlöslich in reinem, löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, nach JOHN in 3840 Thln. des letzteren.

Die Fällung des Mangancarbonats wird durch Gegenwart von Ammoniaksalzen theilweise verhindert. Beim Sieden mit Aetzalkali geht es in Manganoxydul über. Chlor und Hypochlorite wirken oxydirend; Chlorwasser verwandelt es in Bioxyd. Im trocknen Chlorstrom erhitzt, entwickelt es Kohlensäure und bildet Manganchlorür und rothes Oxyd; schliesslich geht auch dieses in Manganchlorür über [FORCHHAMMER (92)].

Durch mässiges Erhitzen von Mangancarbonat an der Luft geht dasselbe in Manganoxyd über. REISSIG (93) fand eine Temperatur von 300° bei mehrstündiger Einwirkung der Luft am vortheilhaftesten. Das Reactionsproduct entspricht dann nahezu der Zusammensetzung $2MnO_2 \cdot MnO$. Diese Reaction wird bei dem von DUNLOP (Engl. Pat. vom Jahre 1855) angegebenen Verfahren benutzt, um aus den Manganchlorürlaugen der Chlorfabrikation wieder ein zur Chlordarstellung geeignetes Mangansuperoxyd zu gewinnen. Die sauren Laugen werden mit Calciumcarbonat neutralisirt, wobei das Eisen als Hydroxyd, sowie Kieselsäure und Thonerde gefällt werden. Die neutrale Lauge, wesentlich Manganchlorür und Chlorcalcium, wird sodann in grossen, eisernen, liegenden Cylindern (von 3 Meter Durchmesser und 24 Meter Länge in der TENNANT'schen Fabrik in Glasgow), die mit Rührwerk versehen sind, mit der erforderlichen Menge Kreide vermischt. Nach hermetischem Verschluss des Kessels erhitzt man mit Dampf, so dass ein Druck von etwa 3 Atmosphären erreicht wird. Nach etwa 24 Stunden ist alles Mangan in weisses Carbonat übergeführt. Dies wird von der Chlorcalciumlösung getrennt, ausgewaschen, getrocknet und in einem eigenthümlichen Ofen auf 315° erhitzt, wobei ein Luftstrom über die in Wagen langsam sich durch den Ofen bewegende Masse streicht. Es wird dadurch ein Manganoxyd erzeugt, von dem etwa 100 Thle. 70 Thln. Mangansuperoxyd gleichwirkend sind. Ausser in der TENNANT'schen Fabrik wird dies Verfahren seiner

kostspieligen Einrichtungen wegen, und weil das WELDON'sche Braunstein-Regenerationsverfahren (vergl. pag. 92) ein technisch vollkommenerer Process ist, nicht ausgeführt.

Manganborat, $MnBoO_4$, fällt beim Mischen von Manganosalzlösung mit Natriumboratlösung als weisser Niederschlag aus. Wenn das Mangansalz Magnesia enthält, so bildet sich kein Niederschlag, und frisch gefälltes Manganborat löst sich in Magnesiumsulfat (BERZELIUS).

Mangansilicate. Es kommen deren mehrere in der Natur vor, meistens in Gemisch mit isomorphen Silicaten. Rhodonit, $MnSiO_3$ oder $MnO \cdot SiO_2$, bildet rothe, triklinische Krystalle vom Vol.-Gew. 3·55. Tephroit, Mn_2SiO_4 oder $2MnO \cdot SiO_2$, ist rhombisch krystallisirt, gewöhnlich derb, rötlichgrau, vom Vol.-Gew. 4·06—4·12. Helvin ist eine Doppelverbindung von Mangansilicat (und Isomorphen) mit Mangansulfür (und Isomorphen), $3(Mn, Ba, Fe)_2SiO_4 \cdot (Mn, Fe)S$, gelbe, grüne und braune reguläre Krystalle vom Vol.-Gew. 3·21—3·37.

Mangansilicat-Manganchlorür, $MnSiO_3 \cdot MnO \cdot MnCl_2$. Wenn man ein Gemisch von 20 Thln. Manganchlorür und 1 Thl. gefällter Kieselsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Wasserdampf glüht, so bildet sich eine rosarothe Schmelze, welche überschüssiges Manganchlorür, Rhodonit ($MnSiO_3$), Tephroit ($MnSiO_4$) und ein chlorirtes Silicat von obiger Zusammensetzung enthält. Dieser Körper wird durch Wasser zersetzt, aber durch Alkohol kann man das überschüssige Manganchlorür entfernen. Durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser, welches 1—2 $\%$ Salpetersäure enthält, kann man das Chlorsilicat zur Analyse in Lösung bringen, während die Silicate nicht angegriffen werden. Denselben Körper erhält man durch Schmelzen von neutralem Mangansilicat und Manganchlorür im Wasserstoffstrome. Die Krystalle desselben zersetzen sich an feuchter Luft, beim Erhitzen geben sie Chlorwasserstoff aus. Luftfreies Wasser scheidet ein neutrales gewässertes Silicat ab; bei Luftzutritt bildet sich Kieselsäure und Manganbioxyd. Mit Manganbromür und -jodür entstehen ähnliche Verbindungen [GORGEU (94)].

Manganchromat, $MnCrO_4$, wird durch Lösen von Mangancarbonat oder -oxydul in wässriger Chromsäure gebildet. Beim Eindampfen der Lösung tritt Zersetzung ein, indem sich Manganoxyd ausscheidet. WARINGTON (95) hat ein basisches Chromat, $MnCr_2O_3 \cdot MnO + 2H_2O$, durch Mischen der Lösungen von neutralem Kaliumchromat und Mangansulfat dargestellt. Aus der anfangs klaren Lösung scheiden sich rothbraune, krystallinische Rinden aus, welche aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind.

Manganophosphate. Man kennt Mangansalze der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure.

Manganoorthophosphat, $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$, entsteht durch Fällen einer Manganosalzlösung mit gewönlichem Natriumphosphat als amorpher, weisser Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Bei 120° verliert das Salz 4 Mol. Wasser, beim Glühen die übrigen 3 Mol. [HEINTZ (96)].

Ein saures oder Monomanganorthophosphat, $MnHPO_4 + 3H_2O$, scheidet sich allmählich in harten, körnigen Krystallen aus, wenn man eine mit Essigsäure oder Salzsäure oder Phosphorsäure angesäuerte Lösung von Manganosulfat mit phosphorsaurem Natrium versetzt (HEINTZ). Dasselbe Salz wird nach BÖDEKER (97) in vierseitigen, rhombischen Tafeln erhalten, wenn man die Hälfte einer Manganosalzlösung mit phosphorsaurem Natrium fällt und soviel Salzsäure zusetzt, dass der Niederschlag wieder gelöst wird, und darauf die andere ebenfalls mit Natriumphosphat gefällte Hälfte der ersteren hinzusetzt. Ferner bleibt dasselbe Salz zurück, wenn man das Phosphat $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ mit soviel Phosphorsäure versetzt, dass nicht vollständige Lösung eintritt (HEINTZ).

Das Phosphat $MnHPO_4 + 3H_2O$ ist weiss, wenig löslich in Wasser und

in Essigsäure, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kohlensaurem Ammoniak. Letztere Lösung trübt sich beim Erhitzen. In Mineralsäuren ist es leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, indem das Salz $MnH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ in Lösung geht und $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ als Rückstand bleibt [DEBRAY (98)].

Das Monomanganophosphat verliert bei 120° 2½ Mol. Wasser, bei 200° den Rest und beim Glühen bleibt Pyrophosphorsäuresalz.

Das saure Phosphat $MnH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ entsteht durch Lösen einer der vorhergehenden Phosphate in wässriger Phosphorsäure. Beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in kleinen Prismen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser bei 120°. Alkohol entzieht ihnen Phosphorsäure, so dass $MnHPO_4$ zurückbleibt.

ERLENMEYER und HEINRICH (99) haben dasselbe Phosphat durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Mangansulfür dargestellt.

Nach DEBRAY giebt die Lösung, welche man durch Behandeln von Mangancarbonat mit wässriger Phosphorsäure in der Kälte erhält, beim Erhitzen auf 70° das gut krystallisirte Salz $MnHPO_4 + 3H_2O$; aber nur in geringer Menge. In reichlicherer Menge entsteht das Salz, wenn man der sauren Lösung Alkohol bis zur beginnenden Trübung zusetzt. Diese Krystalle verwandeln sich durch Erhitzen mit Wasser auf 100° in das Salz $Mn_3(PO_4)_2 + 3H_2O$. Die wässrige Lösung reagirt sauer und enthält das Phosphat $MnHPO_4$. Letzteres verwandelt sich bei 250° in das Salz $Mn_3(PO_4)_2 + H_2O$.

Ammonium-Manganoorthophosphat, $MnNH_4PO_4 + H_2O$, entsteht, analog dem Ammonium-Magnesiumphosphat, wenn man die ammoniakalische Lösung eines Manganosalzes mit phosphorsaurem Natrium fällt. Das Salz bildet sich nach BRAUN (100) auch, wenn Manganchlorür einer kochenden concentrirten Lösung von Ammonium-Natriumphosphat hinzugefügt wird. Es bildet glänzende, weisse Blättchen. Wenn die Luft bei der Fällung Zutritt hat, so entsteht etwas Manganhydroxyd, und der Niederschlag ist braun gefärbt. Uebrigens ist das einmal gebildete Doppelsalz an der Luft unveränderlich. Beim Glühen geht es in Manganpyrophosphat über (DEBRAY).

Doppelverbindungen von Manganphosphat und Manganchlorür sind von H. STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON (101) dargestellt worden. Ein Apatit, dessen Calcium durch Mangan ersetzt ist, $3Mn_3(PO_4)_2 \cdot MnCl_2$, entsteht, wenn man Triammoniumphosphat, Manganfluorür und überschüssiges Manganchlorür im Kohletiegel zusammenschmilzt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleibt das Salz in Krystallen zurück. Ein Mangan-Wagnerit, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot MnCl_2$, entsteht durch Erhitzen vom Ammoniumphosphat mit überschüssigem Manganchlorür.

Manganopyrophosphat, $Mn_2P_2O_7 + 3H_2O$, wird als amorpher, weisser Niederschlag mittelst Natriumpyrophosphat aus Manganosulfatlösung gefällt. Durch Lösen in wässriger schwefliger Säure und Kochen der Lösung kann man das Salz krystallisirt erhalten. Bei 120° verliert es 2 Mol. Wasser [SCHWARZENBERG (102)]. Wenn man der den Niederschlag von Manganpyrophosphat enthaltenden Flüssigkeit Bleisuperoxyd und Salpetersäure hinzusetzt und erwärmt, so entsteht Uebermangansäure, wodurch die Flüssigkeit rothviolett gefärbt wird, eine sehr empfindliche Reaction [BRAUN (100)].

Monomanganopyrophosphat, $MnH_2P_2O_7 + 4H_2O$, fällt nach PAHL (103) aus der Lösung des vorigen Salzes in Oxalsäure in mikroskopischen, kleinen Prismen aus.

Manganometaphosphat, $Mn(PO_3)_2$, entsteht durch Erhitzen eines Manganoxydulsalzes mit überschüssiger wässriger Phosphorsäure auf 316° als weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Ein wasserhaltiges Salz, $Mn(PO_3)_2 + 4H_2O$, entsteht durch Doppel-

zersetzung zwischen Manganchlorür und Ammoniummetaphosphat in kleinen, röthlich weissen Prismen. Mit Ammoniummetaphosphat bildet es ein schön krystallisirendes Doppelsalz, $(NH_4)PO_3 \cdot Mn(PO_3)_2 + 6H_2O$ [FLEITMANN (104)]. Das Manganosalz der Trimetaphosphorsäure, $Mn_3P_3O_4)_2 + 11H_2O$, entsteht nach LINDBOM durch Wechselzersetzung von trimetaphosphorsaurem Natrium und Manganchlorür in kleinen, schwer löslichen Prismen.

Manganophosphit, $MnHPO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wurde von H. ROSE (105) durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Phosphorchlorür mit einer Manganosalzlösung als röthlich weisser Niederschlag erhalten. Das Salz verliert bei 200° sein Krystallwasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Manganopyrophosphat, Phosphormangan und Wasserstoff:

$$7MnHPO_2 = 3Mn_2P_2O_7 + MnP + 7H.$$

Manganohypophosphit. Durch Kochen einer Lösung von Calciumhypophosphit mit oxalsaurem Manganoxydul und Eindampfen der Lösung erfolgt nach H. ROSE (105) eine amorphe Salzmasse. WURTZ (106) erhielt durch Wechselzersetzung zwischen Bariumhypophosphit und Manganosulfit das Salz $Mn(H_2PO_2)_2 + H_2O$ in rosenrothen, glänzenden Scalenoëdern, RAMMELSBERG (107) bekam auf gleiche Weise das Salz in kleinen, wahrscheinlich monoklinischen Säulen.

Manganoarsenit, $Mn_3H_6(AsO_3)_4 + 2H_2O$, wird durch arsenigsaures Ammoniak aus Manganosalzlösung als blassrosarother Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich dunkel färbt.

Manganoarseniat. Durch doppelte Zersetzung scheidet sich das Monomanganoarseniat, $MnHAsO_4$, als weisser, in Wasser unlöslicher, in Säuren löslicher Niederschlag aus. Bei der Einwirkung von Säure entsteht das saure Salz $MnH_4(AsO_4)_2$, welches aus Essigsäure krystallisirt erhalten werden kann. Durch Zusatz von Mangancarbonat zu der sauren Lösung des Arseniats hat SCHEELE neutrales Salz in Form kleiner Krystalle erhalten. Wenn man Manganchlorür durch überschüssiges arsensaures Ammoniak fällt, so verwandelt sich der gelatinöse Niederschlag bei 100° allmählich in Krystalle, welche die Zusammensetzung $Mn_2H_2(AsO_4)_2 + 2H_2P$ haben [DEBRAY (98)].

Ammonium-Manganoarseniat, $MnNH_4AsO_4 + 6H_2O$, entsteht nach OTTO, wenn man zu einer warmen ammoniakalischen Arsensäurelösung Manganchlorür setzt, worauf der Niederschlag von Manganarseniat allmählich in das krystallinische Doppelsalz übergeht.

Manganochloroarseniat, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot MnCl_2$, nach dem Typus des Wagnerits zusammengesetzt, hat LECHARTIER (108) durch Zusammenschmelzen von Ammoniumarseniat mit Manganchlorür dargestellt.

Manganometaantimoniat, $Mn(SbO_3)_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung als weisser, an der Luft unveränderlicher Niederschlag. Das Salz wird beim Glühen grau, beim Erkalten wieder weiss. Das geglühte Salz widersteht der Einwirkung starker Säuren.

II. Manganisalze. Dieselben sind meistens wenig beständig und krystallisiren nur schwierig, werden durch viel Wasser und Säuren zersetzt. Die Lösungen derselben sind dunkelbraun und geben mit Alkalien Niederschläge von Manganhydroxyd. Nur wenige sind genau untersucht worden.

Manganisulfat, schwefelsaures Manganoxyd, $Mn_2(SO_4)_3$. Reines Manganoxyd und auch Manganhydroxyd ist weder in kalter, noch in heisser Schwefelsäure löslich. Wenn aber etwas Manganoxydul zugegen ist, so tritt Lösung ein, und es bildet sich eine purpurrothe Flüssigkeit. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich Manganhydroxyd wieder aus; die farblos gewordene Lösung enthält dann nur Manganoxydulsalz. Durch Erhitzen wird diese Zersetzung beschleunigt. Beim Erhitzen von Manganhydroxyd mit concentrirter Schwefelsäure entsteht grünes Manganisulfat, welches aber, selbst wenn man die Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, nicht in Lösung geht. Bei fortgesetztem Sieden entwickelt sich Sauerstoff, und es entsteht Manganosulfat (H. ROSE).

Zur Darstellung des Manganisulfats bereitet man zunächst durch Behandlung von in Sodalösung suspendirtem Mangancarbonat mit Chlor reines Mangansuperoxyd. Nach dem Auswaschen

und Trocknen reibt man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure an und erhitzt den Brei allmählich bis auf 110°. Die Sauerstoffentwickelung hört dann plötzlich auf; die Masse wird dick und nimmt eine grauviolette Farbe an. Diese wird dunkler bei 115°, und bei 138° wird die dunkelgrün gewordene Masse flüssig. Die noch warme Masse wird auf einer erwärmten Unterlage von unglasirtem Porcellan von der Säure befreit. Man reibt dieselbe dann bei erhöhter Temperatur mit reiner concentrirter Salpetersäure an, bringt sie wieder auf eine poröse Platte und wiederholt dies sechs bis acht Mal. Das Salz wird dann durch Erwärmen auf 150° von der Salpetersäure völlig befreit und in einem trocknen Gefäss aufbewahrt.

Das so bereitete Manganisulfat bildet ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, welches bis auf 160° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. In höherer Temperatur geht es in Manganosulfat über. In concentrirter Schwefelsäure ist es fast unlöslich; ebenso in concentrirter Salpetersäure. Beim Erhitzen mit dieser Säure wird es braun; es wird erst wieder grün, wenn man die Säure bei möglichst niedriger Temperatur verdampft. In concentrirter Salzsäure löst es sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erwärmen Chlor entwickelt. Das Manganisulfat ist äusserst hygroskopisch; es zersetzt sich mit Wasser rasch unter Ausscheidung von Manganhydroxyd [Carius (109)].

Kalium-Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, wird nach Mitscherlich erhalten, wenn man Kaliumsulfat zu einer sauren Lösung von Manganisulfat setzt und die Lösung bei niedriger Temperatur eindampft. Dies Salz ist ein wahrer Alaun, in welchem die Thonerde durch Manganoxyd ersetzt ist. Die dunkelvioletten, regelmässigen Octaëder werden durch Wasser zersetzt.

Ammonium-Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H\ O$, ist ebenfalls ein Alaun. Die dunkelrothen Krystalle werden wie das vorige Salz erhalten und gleichen demselben in ihren Eigenschaften.

Aluminium-Manganisulfat, $2Al_2(SO_4)_3 \cdot Mn_2(SO_4)_3$. Nach Etard (110) erhält man dies Doppelsalz durch Lösen von 1 Mol. Manganosulfat und 2 Mol. Aluminiumsulfat in möglichst wenig Wasser und Zusatz eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure zu der Lösung. Man erhitzt dann auf etwa 250° und setzt ein Gemisch gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Salpetersäure nach und nach hinzu. Unter Entwickelung rother Dämpfe wird die farblose Flüssigkeit violett und scheidet bald ein blaues Krystallpulver aus. Man filtrirt noch heiss und wäscht den Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Eisessig, schliesslich mit Aether aus. Das Doppelsulfat ist kobaltblau, unlöslich in Wasser, löslich in heisser verdünnter Salzsäure, wobei Chlor entwickelt wird.

Ferri-Manganisulfat. Wenn in dem vorhergehenden Verfahren das Aluminiumsulfat durch Eisensulfat ersetzt wird, so scheiden sich bei 160° hellgelbe Krystalle aus. Man setzt unter fortgesetztem Erwärmen das Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure zu, bis das Salz dunkelgrün geworden ist.

Das gelbe Salz hat die Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2MnSO_4 \cdot 3H_2SO_4$, ist also ein saures Ferri-Manganosulfat. Dies Salz entwickelt bei Einwirkung von Salzsäure kein Chlor. Es ist löslich in Wasser. Bei 180° verliert es 2 Mol. Schwefelsäure und wird dunkelgelb und unlöslich in kaltem Wasser. Es ist alsdann $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2MnSO_4 \cdot H_2SO_4$.

Das durch Oxydation des vorigen erhaltene grüne Salz hat die Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Mn_2(SO_4)_3$. Es ist unlöslich in Wasser. Siedendes Wasser scheidet Manganoxyd daraus ab. Es zersetzt Salzsäure unter Chlorentwickelung.

Chromi-Manganisulfat, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot Mn_2(SO_4)_3$, entsteht in ähnlicher

Weise wie das vorige Salz, wenn man das Ferrisalz durch Chromisulfat ersetzt. Das dunkelgelbe, krystallisirte Salz zersetzt Salzsäure wie die vorigen.

Manganphosphate. Die Lösungen von Manganoxyd in Phosphorsäure sind tiefroth gefärbt, ähnlich wie die Permanganate. Nach HOPPE-SAYLER geben beide Lösungen aber verschiedene Absorptionsspectra.

Wenn man Manganoxyd oder Mangansuperoxyd mit syrupdicker Phosphorsäure erhitzt, bis die Säure anfängt zu verdampfen, so ist die Masse heiss tiefblau, beim Erkalten purpurfarben [H. ROSE (111)]. Mit Wasser erhält man eine rothviolette Lösung. Beim Neutralisiren derselben mit Bariumcarbonat scheidet sich neutrales Manganiorthophosphat, $Mn_2(PO_4)_2 + 2H_2O$, als pfirsichblüthrothes Pulver aus. Das Salz löst sich in Säuren mit rother Farbe.

Wenn man eine Lösung von Manganoxyd in wässriger Phosphorsäure im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich ein grünlichgrauer Schlamm ab, der bei 106° getrocknet ein in Wasser unlösliches Pulver bildet [LASPEYRES (112)]. Wenn syrupdicke Phosphorsäure mit diesem Phosphat bei 100—110° gesättigt wird, so scheiden sich beim Concentriren kleine rubinrothe, glänzende, doppeltbrechende sechsseitige Tafeln oder Rhomboëder aus.

Beim Erhitzen von Manganiacetat mit Phosphorsäure entsteht ebenfalls ein grünlichgrauer Niederschlag, der nach CHRISTENSEN (113) das Orthophosphat $Mn_2(PO_4)_2 + 2H_2O$, ist.

Das Salz löst sich in überschüssiger Phosphorsäure, nach längerem Stehen bei 170—190° scheidet sich aus der Lösung ein violetter Niederschlag von Manganipyrophosphat, $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$ aus. Erhitzt man längere Zeit auf 220°, so bildet sich ein schön rothes krystallinisches Salz.

Alle Manganoxyde, mit Ausnahme des Manganoxyduls, geben mit Phosphorsäure violette Schmelzen, welche sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Auch mit Manganoxydul erhält man die Reaction, wenn man gleichzeitig ein Oxydationsmittel anwendet.

Manganiarseniat, $Mn_2(AsO_4)_2 + 2H_2O$, entsteht durch Behandeln von Manganiacetat mit Arsensäure und bildet ein graues Pulver (CHRISTENSEN).

III. Manganbioxydsalze. Das Mangansuperoxyd kann, wie FREMY (114) nachgewiesen hat, mit Sauerstoffsäuren Salze bilden, welche dem Mangantetrachlorid entsprechen, und in welcher es die Rolle der Basis spielt.

Schwefelsaures Mangansuperoxyd entsteht nach FREMY, wenn man 100 Thle. Kaliumpermanganat mit 500 Thln. Schwefelsäure, die mit 150 Thln. Wasser verdünnt sind, in der Kälte versetzt. Die anfangs ölartig ausgeschiedene Uebermangansäure zersetzt sich allmählich unter Sauerstoffentwickelung. Nach einigen Tagen ist eine dunkelgelbe Flüssigkeit entstanden, welche das Sulfat $MnO_2 \cdot 2SO_3$ oder $Mn(SO_4)_2$ enthält. Dies gelbe Salz ist zerfliesslich, löslich in Schwefelsäure und wird durch Wasser unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, $MnO_2 \cdot 2H_2O$, zersetzt.

Aus der gelben Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz von Kaliumsulfat ein schwarzes Sulfat von der Zusammensetzung $MnO_2 \cdot SO_3$ aus, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure wieder in das gelbe Salz übergeht.

Das gelbe Salz bildet krystallisirte Doppelsulfate. Wenn man zu der Lösung derselben Mangansulfat setzt, so scheidet sich das Salz $MnO_2 \cdot (SO_3)_2 \cdot MnO \cdot (SO_3)_2 + 9H_2O$ oder $Mn(SO_4)_2 \cdot MnS_2O_7 + 9H_2O$ in hexagonalen Tafeln aus. Das Salz wird auch durch Alkohol aus der schwefelsauren Lösung des gelben Salzes gefällt. Es färbt Schwefelsäure rosenroth. Durch Wasser wird es zersetzt, indem sich Mangansuperoxydhydrat ausscheidet und Mangansulfat in Lösung bleibt.

Wenn dies Salz in Gegenwart von Kaliumbisulfat krystallisirt, so bilden sich braun ge-

färbte krystallisirte Körper, Doppelsalze, die sich von dem rosenfarbenen Sulfat ableiten, in welchem das Manganobisulfat mehr oder weniger durch Kaliumbisulfat ersetzt ist. Durch Wasser werden dieselben zersetzt.

IV. Manganite. Das Mangansuperoxyd kann unter Umständen sich wie eine Säure verhalten und mit Basen krystallisirte Salze liefern. In Wasser suspendirtes Mangansuperoxydhydrat vertreibt aus Calcium- oder Natriumcarbonat die Kohlensäure und verbindet sich mit den Basen. Solche Salze sind von GORGEU (47) entdeckt worden, und nach ihm muss man das Mangansuperoxyd darin als manganige Säure bezeichnen und die Salze Manganite nennen.

In Bezug auf die Darstellung des reinen Mangansuperoxyds bemerkt GORGEU, dass man das Verfahren von BERTHIER, wiederholte Oxydation des rothen Manganoxyds mittelst siedender concentrirter Salpetersäure, ausführen müsse. Das durch Einwirkung von Chlor auf gefälltes Mangancarbonat dargestellte Superoxydhydrat enthält, wasserfrei gedacht, nur 15·54% Sauerstoff mehr als MnO, während die Theorie 18·35% verlangt; es ist eine Verbindung des Bioxyds mit dem Oxydul, also manganigsaures Manganoxydul, $MnO \cdot 5nMnO_2$. Man muss es wiederholt mit siedender Salpetersäure behandeln, um das Manganoxydul zu entfernen. Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird dann nicht mehr durch das Superoxyd entfärbt, was der Fall ist, sobald Manganoxydul zugegen ist, im Verhältniss zu der Menge der letzteren.

Das in Wasser suspendirte Mangansuperoxydhydrat röthet blaues Lackmuspapier und entwickelt Kohlensäure aus den Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden. Neutrale Lösungen von Calcium-, Barium-, Mangan-, Silber- etc. Salzen, selbst von Chlornatrium und Kaliumsulfat werden in Berührung mit dem Superoxydhydrat in Folge Freiwerdens von Säuren deutlich sauer. Von einer Spur anhaftender Säure kann diese saure Reaction nicht herrühren, denn nach der Sättigung mit einer Base ist weder in der Flüssigkeit noch in dem Niederschlag eine fremde Säure nachweisbar.

Aus verdünnten Lösungen von Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat absorbirt das Bioxyd in der Kälte wie in der Wärme 7% Kali und 4·1% Natron. Danach würden Verbindungen entstehen, welche etwa der Formel $R_2O \cdot 15MnO_2$ entsprechen. Nach STINGL und MORAWSKI (115) dagegen hat das in der Wärme erzeugte, ausgewaschene und getrocknete Kaliumsalz die Zusammensetzung $K_2O \cdot 8MnO_2 + 3H_2O$; nach WRIGHT und MENKE (116) ist es, neben Vitriolöl getrocknet, $4K_2O \cdot 21MnO_2 + 19H_2O$, zusammengesetzt.

Kaliummanganit. Wenn man Kohlensäure durch eine alkalische Lösung von Kaliummanganat leitet, bis alles freie Alkali gesättigt ist, so bildet sich Kaliumpermanganat, welches die Flüssigkeit roth färbt, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Derselbe ist nach den Analysen GORGEU's $K_2O \cdot 5MnO_2$ zusammengesetzt.

Durch starkes Glühen von Kaliumpermanganat zersetzt sich dies Salz, und es bleibt ein braunschwarzer Rückstand, welcher der Zusammensetzung $K_2O + 2MnO_2$ entspricht. Dieser verliert beim Behandeln mit Wasser 21% Kali, so dass das GORGEU'sche Kaliummanganit $K_2O \cdot 5MnO_2$ zurückbleibt [RAMMELSBERG (117)].

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht nach STINGL und MORAWSKI die Verbindung $K_2O \cdot 8MnO_2 + 3H_2O$, welche auch durch Reduction von Kaliumpermanganat mittelst verschiedener organischer Substanzen sich bildet. WRIGHT und MENKE erhielten durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kalte

Lösung von Kaliumpermanganat einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 2MnO \cdot 12MnO_2$.

Calciummanganit, $CaO \cdot 5MnO_2$. Eine Lösung von Mangannitrat wird in eine überschüssige Lösung von Calciumhypochlorit gegossen, wobei ein braunschwarzer Niederschlag von obiger Zusammensetzung ausfällt (GORGEU).

Nach RISLER (118) entsteht Calciummanganit durch Glühen eines innigen Gemisches von Kaliumpermanganat mit Chlorcalcium und Auswaschen des Produkts mit warmem Wasser. Der Rückstand ist krystallinisch, leicht löslich in warmer Salzsäure, weniger löslich in Salpetersäure.

Bariummanganit, $BaO \cdot 5MnO_2$, in ähnlicher Weise wie das Calciummanganit erhalten, bildet ein dunkelolivgrünes, krystallinisches Pulver, leichter löslich in Salzsäure als in Salpetersäure.

Bleimanganit bildet ein schwarzes, krystallinisches Pulver, löslich im Königswasser.

Manganmanganit, $MnO \cdot 5MnO_2$, bildet sich, wenn man in Wasser suspendirtes Mangancarbonat mit Chlor behandelt, bis die Masse mit Säuren nicht mehr aufbraust (GORGEU).

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganosalze entstehen die Verbindungen $MnO \cdot 5MnO_2$ und $2MnO \cdot 5MnO_2$. Andere Manganomanganite entstehen durch Erhitzen von Mangancarbonat an der Luft: $MnO \cdot 2MnO_2$ durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von essigsaurem Manganoxydul; $3MnO \cdot 5MnO_2 + 10H_2O$, welcher Niederschlag beim Trocknen sich leicht verändert und beim Erhitzen im Luftstrom auf 140° in $MnO \cdot 11MnO_2 + H_2O$, im Sauerstoffstrom in $MnO \cdot 23MnO_2 + 2H_2O$ übergeht [VELEY (119)].

Ein Calciummanganit ist für die chemische Industrie von grosser Wichtigkeit. Nach dem von WELDON (120) angegebenen Verfahren wird in eine solche Verbindung das Manganchlorür der bei der Chlordarstellung entfallenden Rückstandslaugen übergeführt, worauf dieselbe mit Salzsäure wieder zur Chlorbereitung dienen kann. Man hat schon früher versucht, das mittelst Kalks aus den Manganlaugen gefällte Manganhydroxydul durch Behandeln mit erhitzter Luft höher zu oxydiren. Allein die Operation beansprucht sehr viel Zeit und Luft und die Oxydation geht nur bis zu Mn_2O_3 (vielleicht $MnO \cdot MnO_2$). WELDON wandte einen Ueberschuss von Kalk an. Die Oxydation des Manganhydroxyduls findet dann mit grosser Leichtigkeit bei wenig erhöhter Temperatur statt und zwar bis zum Mangansuperoxyd, so dass sich Calciummanganit bilden kann. Die Verbindung $CaO \cdot MnO_2$ oder $CaMnO_3$ würde bei weitem mehr Salzsäure beanspruchen, als das Mangansuperoxyd, um die gleiche Menge Chlor zu entwickeln:

$$CaO \cdot MnO_2 + 6HCl = CaCl_2 + 3H_2O + 2Cl,$$

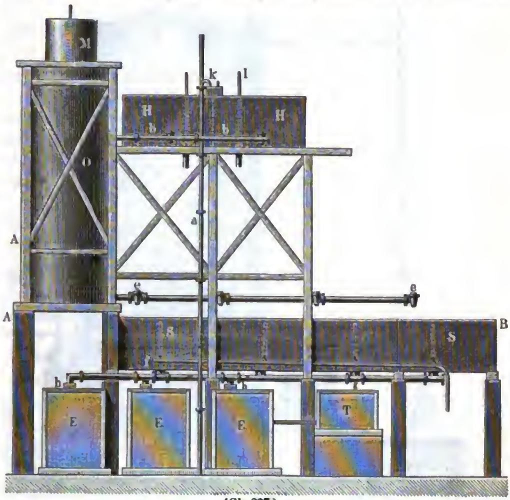
also 2 Atome Chlor werden mit 6HCl erzeugt. Bei richtiger Leitung der Oxydation entsteht aber nicht das normale Manganit, sondern ein saures Salz $CaO \cdot 2MnO_2$ oder $CaMn_2O_5$, und mit diesem werden 2Cl mit 5HCl entwickelt; so wird also $\frac{1}{6}$ weniger Salzsäure gebraucht, als vorhin:

$$CaO \cdot 2MnO_2 + 10HCl = CaCl_2 + 2MnCl_2 + 5H_2O + 4Cl.$$

Diese Manganite sind allerdings rein für sich noch nicht dargestellt worden; man erhält sie als amorphe Körper im Gemisch mit anderen Stoffen. Man kann aber ihre Existenz annehmen, denn sie zeigen neutrale Reaction, durch Zuckerlösung wird ihnen kein Kalk entzogen; bei der Einwirkung von Manganchlorür wird nicht alles Calcium an Chlor gebunden, sondern nur die Hälfte:

$$2CaMnO_3 + MnCl_2 + 2H_2O = CaH_2(MnO_3)_2 + CaCl_2 + Mn(OH)_2.$$

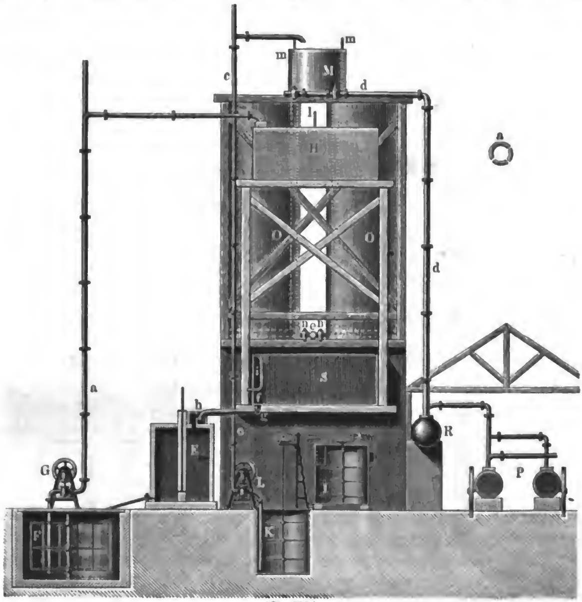
Die Fig. 237 und 238 zeigen die zur Ausübung des WELDON-Verfahrens gebrauchten Apparate, *T* ist ein Chlorentwickelungsapparat gewöhnlicher Construction, der zum Auflösen von natürlichem Braunstein dient. *E* sind die viel grösseren Chlorentwickler, aus säurefesten Sandsteinplatten hergestellt, in welchen das Calciummanganit, der Weldonschlamm, zersetzt wird. Die Lauge aus *T* fliesst in die Behälter *E* und aus diesen in den sogen. Neutralisirungssumpf *F*. Derselbe ist aus säurefesten, sehr gut gedichteten Steinplatten hergestellt und besitzt ein Rührwerk. Die Laugen werden hier mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis die freie Säure abgestumpft und alles Eisen als Hydroxyd ausgefällt ist. Die neutralisirte Lauge wird mittelst der Pumpe *G* (aus Gusseisen mit bronzenem Kolben) durch das Rohr *a* in die Klärgefässe *H* aus Eisenblech gepumpt. Es sind deren zwei vorhanden. Jedes hat ein weites Ablassrohr mit Schütze *b* nicht weit über dem Boden. Nach innen geht dies in ein drehbares Rohr über, so dass bei geeigneter Neigung des letzteren nur völlig klare Flüssigkeit abgelassen werden kann. Beide Rohre münden in ein gemeinsames Rohr, welches sich vor den beiden Thürmen *O* wieder theilt, indem je ein Zweig in jeden derselben in etwa zwei Drittel der Höhe einmündet. Ueber den Klärgefässen *H* befindet sich ein Kasten *k*, in welchen die Lauge aus Rohr *a* zunächst einfliesst, und welcher mit zwei verschliessbaren Oeffnungen versehen ist, so dass entweder das eine oder das andere Bassin *H* gefüllt werden kann. Jedes Bassin hat noch ein Bodenventil, durch welches der abgesetzte Schlamm in (nicht dargestellte) Rinnen entleert werden kann.



(Ch. 237.)

In den Thürmen *O O*, den sogen. Oxydisern, wird nun die Manganchlorürlauge mit Kalk vermischt und durch das Gemisch ein starker Luftstrom geblasen. Wegen der hierbei stattfindenden Erschütterung müssen die Thürme in einem festen Balkengerüst stehen. Die Kalkmilch wird in den Eisencylindern *I* und *K* bereitet. Der erstere dient zum Löschen des Kalkes und Herstellung der Kalkmilch, das Gefäss *K* zum Aufbewahren derselben und als Sumpf für die Kalkpumpe *L*. Durch diese wird die Kalkmilch in den mit Rührwerk oder einem KÖRTING'schen Luftgebläse versehenen Eisenbottich *M* gefördert, aus welchem durch besondere Ventile *mm* entweder der eine oder der andere Oxydationsthurm gespeist wird. Die Kalkmilch wird aus möglichst reinem, gut gebranntem Kalk hergestellt. Der Oxydiser ist etwa zur Hälfte mit Manganlauge gefüllt, welche per Liter etwa 50 Grm. MnO_2 enthält, alles Mangan als MnO_2 gedacht. Man erwärmt durch Einlassen von Dampf auf etwa 55° und lässt Kalkmilch einfliessen, indem das Gebläse langsam arbeitet. Mittelst eines kleinen Probirhahns entnimmt man von Zeit zu Zeit Flüssigkeit und prüft, ob das Filtrat alkalische Reaction zeigt, d. h. ob genug Kalk zugesetzt ist. In die Thürme *O* tritt ein Gebläseluftrohr *d* ein, welches, vom Windkessel *R* kommend, an jeden Thurm einen Zweig mit Ventil abgiebt. Das Rohr muss über den Rand des

Thurmes und innen bis auf den Boden desselben geführt sein, da Verbindungsstutzen wegen der Erschütterung des Thurmes während des Durchblasens der Luft nicht halten würden. Dasselbe gilt für das Kalkrohr und das Dampfrohr. Das Manganrohr *b* wird zweckmässig mittelst eines Kautschukrohres mit dem Thurm verbunden. Das Luftrohr *d* verzweigt sich am Boden des Thurmes; es besitzt schräg nach unten gerichtete Löcher. Wenn nun die Prüfung alkalische Reaction ergeben hat, so lässt man noch ein Viertel bis ein Drittel der verbrauchten Menge Kalkmilch in den Thurm fliessen und lässt nun das Gebläse mit voller Stärke wirken. Zur Hervorbringung des Luftstromes dient die Dampfgebläsemaschine *P*. An dem Windkessel *R* ist



(Ch. 238.)

ein Manometer. Der aus Chlorcalciumlösung, Kalkhydrat und Manganhydroxydul bestehende Inhalt des Thurmes ist hell gefärbt. Durch Einwirkung des Luftstromes verwandelt sich die Farbe des dünnen Breis in tiefes Schwarz. Zunächst wird wesentlich neutrales Manganit erzeugt; um die Menge Basis möglichst herabzudrücken, lässt man am Schluss noch etwas Manganchlorürlösung (Beendigungslauge, *final liquor)* einlaufen, so dass möglichst saures Manganit entsteht. Man lässt das Gebläse wirken (4—5 Stunden), bis eine Probe nach der Filtration auf Zusatz von Chlorkalklösung keine braune Fällung giebt, also kein Mangan mehr gelöst enthält.

Man lässt nun den Inhalt des Thurmes durch Ventil *n* und Rohr *e* in einen der Schlammkästen *SS* laufen. Von einem dicken Schlamm scheidet sich bald die klare Chlorcalciumlösung, welche durch das drehbare Knierohr *i* abgelassen wird. Der dicke Schlamm kommt durch Schieberventile *f* und Röhren *g* in die Chlorentwickelungsgefässe *E*.

Bei dem Oxydationsprocesse können zwei störende Erscheinungen auftreten. Wenn das Gebläse bereits heftig wirkt, ehe irgend welcher Kalk oder nicht genügend Kalk in der Flüssigkeit

vorhanden ist, so geht alles Mangan in rothes Oxyd, Mn_3O_4, über. Aus der »rothen Charge« (*red* oder *foxy batches*) kann man nicht wieder normales Manganit herstellen.

Wenn das Gebläse nicht stark genug arbeitet und mehr Kalk zugegen ist, als sich mit dem Mangan verbinden kann, so kann eine »steife Charge« (*thick* oder *stiff batches*) entstehen. Es tritt dann eine Verdickung ein, die bis zum Festwerden der ganzen Masse gehen kann. Ein zu starkes Erwärmen, über 60° hinaus, kann das Entstehen der steifen Charge befördern.

In England werden über 90 % des gesammten Chlors nach dem WELDON-Verfahren dargestellt. Grosse Mengen Chlor gehen dabei in Form von werthlosem Chlorcalcium verloren. Die Versuche, aus letzterem Salzsäure oder Chlor wiederzugewinnen, haben bis jetzt noch kein technisch befriedigendes Resultat ergeben. WELDON, PÉCHINEY u. A. haben auch versucht, nicht Calciummanganit, sondern Magnesiummanganit zu erzeugen und zur Chlordarstellung zu verwenden. Man erhält dann Chlormagnesiumlaugen als Rückstand. Aber die bekannte Zersetzung des Chlormagnesiums mit Wasser zu Magnesia und Chlorwasserstoff in der Gluthhitze ist im Grossen in einfachen Oefen noch durchaus nicht vollständig durchgeführt worden.

V. Manganate. Bereits SCHEELE war es bekannt, dass man durch Glühen eines Gemenges von Braunstein, Kali und Salpeter eine Masse erhält, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und deren Lösung bei Gegenwart von viel Wasser die grüne Farbe in blau, violett und roth ändert. Er nannte dieselbe desshalb »*Chamäleon minerale*«. Im Jahre 1817 zeigten CHEVILLOT und EDWARDS (121), dass diese Verbindung ein wahres Salz, aus Kali und Mangansäure bestehend, sei. Später untersuchten FORCHHAMMER (122), sowie FROMHERZ (123) diese Verbindungen. MITSCHERLICH (124) wies im Jahre 1830 nach, dass bei der Einwirkung von Alkali auf Braunstein zwei Säuren des Mangans entstehen, deren Haupteigenschaften er feststellte. Dabei ist nach MITSCHERLICH die Gegenwart von Luft oder eines Alkalinitrats für die Reaction günstig.

Die Manganate in festem Zustande haben eine intensiv rothe Farbe. In Berührung mit glühenden Kohlen oder leicht oxydirbaren Stoffen rufen sie Detonation hervor. Nur die Alkalimanganate sind mit grüner Farbe in Wasser löslich. Durch Zusatz von Säuren werden diese Lösungen roth gefärbt, indem sich Permanganat bildet. Wässrige schweflige Säure oder eine Alkalisulfitlösung entfärbt dieselben sofort, Salzsäure bewirkt erst Rothfärbung, dann Entfärbung, indem sich erst Mangansuperchlorid, dann unter Chlorentwickelung Manganchlorür bildet.

Kaliummanganat, K_2MnO_4. Man glüht bei Luftzutritt ein Gemenge gleicher Theile fein gepulverten Braunstein und Kalihydrat, wobei Manganoxyd und Kaliummanganat resultiren:

$$3MnO_2 + 2KHO = K_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O.$$

Die schwarze Schmelze wird mit Wasser behandelt, die grüne Lösung giebt nach der Filtration von dem Manganoxyd beim Eindampfen im luftleeren Raum Krystalle des Manganats.

BÉCHAMP empfiehlt, ein Gemisch von 10 Thln. Braunsteinpulver und 12 Thln. Kalihydrat im Sauerstoffstrom zu glühen.

Man kann statt des Sauerstoffs einen Zusatz eines Chlorats oder Nitrats verwenden. Ein Gemisch von 1 Thl. gepulvertem Mangansuperoxyd, 2 Thln. Kalihydrat und 3 Thln. Kaliumchlorat wird in einem eisernen Tiegel unter Umrühren mit einem eisernen Stabe geschmolzen, bis die Masse homogen ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe in Wasser gelöst.

Nach ASCHOFF (125) ist das beste Verfahren, eine mit Kalihydrat versetzte concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat zum Sieden zu erhitzen. Es ent-

wickelt sich Sauerstoff. Die nach dem Erkalten erhaltene, grüne, krystallinisch Masse wird wieder in Kalilauge gelöst:

$$K_2Mn_2O_8 + 2KHO = 2K_2MnO_4 + H_2O + O.$$

Die Lösung giebt beim Eindampfen im luftverdünnten Raum gut ausgebildete, fast schwarze Krystalle, die an der Luft grün werden.

Die Krystalle sind nach MITSCHERLICH isomorph mit Kaliumsulfat. Sie sind an trockener Luft unveränderlich. Mit Wasser geben sie eine grüne Lösung. In Gegenwart von vielem, lufthaltigen Wasser tritt Oxydation zu Permanganat ein. Auch ohne grossen Ueberschuss von Wasser kann diese Oxydation allmählich stattfinden, wobei sich dann Mangansuperoxyd ausscheidet:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = K_2Mn_2O_8 + MnO_2 \cdot H_2O + 4KHO.$$

Verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren bewirken rasch die Bildung von Permanganat und Manganoxydulsalz:

$$5K_2MnO_4 + 4H_2SO_4 = 2K_2Mn_2O_8 + MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O:$$

Selbst Kohlensäure verursacht die Bildung von Permanganat, indem sich Mangansuperoxyd ausscheidet.

Wenn Kaliummanganat in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht wird, so entsteht Mangansulfür, Kaliumpolysulfid und Kohlensäure. Wenn kein Ueberschuss von Kali zugegen ist, so findet die Reaction explosionsartig statt [MÜLLER (126)].

Bariummanganat, $BaMnO_4$, entsteht durch Glühen von Bariumnitrat mit Manganoxyd, oder indem man Kaliumchlorat mit Bariumhydroxyd schmilzt und in der Schmelze fein gepulvertes Mangansuperoxyd auflöst. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt, um das Chlorkalium zu entfernen. Das Bariummanganat bleibt als dunkelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver zurück (WÖHLER).

CHEVILLOT und EDWARDS haben das Salz durch Glühen von Manganbioxyd mit Baryt unter Luftzutritt dargestellt. Beim Glühen von Mangansuperoxyd mit salpetersaurem Barium erhält man das Salz als grünes, aus mikroskopischen hexagonalen Tafeln bestehendes Pulver (FORCHHAMMER, ROSENSTIEHL).

Auf nassem Wege erhält man das Salz durch Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung von Uebermangansäure oder durch Digestion von Bariumpermanganat mit Barytwasser.

Nach BÖTTGER (127) entsteht ein schön grünes Bariummanganat, wenn man den violetten Niederschlag, der auf Zusatz von Chlorbarium zu Kaliumpermanganatlösung entsteht, in einer Metallschale glüht.

Das Bariummanganat hat eine smaragdgrüne Farbe. An trockener Luft ist es unveränderlich, durch Säuren wird es zersetzt. Sein Vol.-Gew. ist 4·85.

Es wird als Deckfarbe benutzt unter dem Namen Casseler Grün. ROSENSTIEHL (128) hat es auch für den Baumwolldruck empfohlen, da es durch Eiweiss auf den Geweben fixirt werden kann. Im Grossen stellt man es dar durch Glühen eines Gemisches von 14 Thln. Braunstein und 80 Thln. Bariumnitrat, dem etwa 6 Thle. Bariumsulfat zugefügt werden, um das Schmelzen zu verhindern. Oder man nimmt 24 Thle. Mangannitrat und 30 Thle. -sulfat. Wenn die Masse schön grün geworden ist, so wird sie aus dem Ofen gezogen und zermalen.

Bleimanganat, $PbMnO_4$, ist von BERTHIER durch Schmelzen eines Gemisches von Manganoxyd und Bleinitrat dargestellt worden. Es bildet ein grünes Glas, welches die Feuchtigkeit der Luft anzieht und dabei braun wird.

Manganomanganate entstehen nach GUYARD (129) durch Behandeln von einem Mol. Kaliummanganat mit 3, 4 oder 5 Mol. eines Manganosalzes, oder durch mehr oder weniger

starkes Glühen der Manganopermanganate. GUYARD beschreibt Mn_6O_8 oder $Mn \cdot MnO_4 \cdot 4MnO$; ferner Mn_5O_7 oder $Mn \cdot MnO_4 \cdot 3MnO$, endlich Mn_4O_6 oder $Mn \cdot MnO_4 \cdot 2MnO$. Die Verbindungen verhalten sich wie Manganoxyd; ihre Farbe ist rothbraun bis braunschwarz. Der Körper $Mn_6O_8 = 2Mn_3O_4$ hat die Zusammensetzung des Manganoxyduloxyds; der Körper $Mn_4O_6 = 2Mn_2O_3$ die des Manganoxyds. Den Braunstein kann man als neutrales Manganomanganat $Mn \cdot MnO_4 = 2MnO_2$ ansehen.

VI. Permanganate. Die Uebermangansäure bildet gut krystallisirende Salze, welche den Perchloraten isomorph sind. Sie sind in Wasser mit tief purpurrother Farbe löslich; einige sind zerfliesslich; am wenigsten löslich ist das Silbersalz. Sie entstehen durch Einwirkung verdünnter Säuren oder von Chlor auf die Manganate. Umgekehrt kann man eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung durch Kochen mit Kali in Manganatlösung umwandeln (ASCHOFF, s. oben pag. 95). Ammoniak zersetzt die Lösungen der Permanganate; es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, und die Lösung wird entfärbt; Ammoniaksalze verändern die Farbe der Lösung nicht. Die Permanganate in festem Zustand werden durch Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt, indem sich ozonisirter Sauerstoff entwickelt und Superoxyd gebildet wird. Schweflige Säure, die Sulfite oder Thiosulfate, sowie die meisten organischen Stoffe entfärben und zersetzen mit Leichtigkeit die Permanganatlösungen. Auch Salzsäure zersetzt dieselben, besonders in concentrirtem Zustande und beim Erwärmen, indem sich Chlor entwickelt:

$$KMnO_4 + 8HCl = MnCl_2 + KCl + 4H_2O + 5Cl$$

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$ oder $K_2Mn_2O_8$. Dies Salz bildet sich immer, wenn Manganoxyde mit oxydirenden Kaliumverbindungen, wie Kaliumchlorat oder -nitrat geglüht werden.

CHEVILLOT und EDWARDS haben folgendes Verfahren angegeben. Man glüht ein Gemisch von 1 Thl. Mangansuperoxyd und 1 Thl. Kalihydrat oder 2 Thlen. Kaliumnitrat. Wenn die mit Wasser aus der Schmelze erhaltene Lösung grün ist, so setzt man Salpetersäure zu. Man dampft zur Krystallisation ein.

WÖHLER (130) empfiehlt, geschmolzenem Kaliumchlorat Kalihydrat, dann Braunsteinpulver im Ueberschuss zuzusetzen. Das Bioxyd löst sich in der Schmelze unter Grünfärbung. Man erhitzt bis zur vollständigen Zersetzung des Chlorats, lässt es erkalten und zieht mit siedendem Wasser aus. Wenn die Calcination nicht zu Ende geführt wird, so krystallisirt anfangs aus der Lösung neben Kaliumpermanganat auch Kaliumperchlorat aus.

Nach GREGORY (131) setzt man 10 Thle. in möglichst wenig Wasser gelösten Kalihydrats zu einem Gemisch von 8 Thln. Mangansuperoxyd und 7 Thln. Kaliumchlorat. Man trocknet das Gemisch und erhitzt es auf Rothgluth bis zu völliger Zersetzung des Chlorats. Die erkaltete und pulverisirte Schmelze wird mit heissem Wasser extrahirt.

GRAEGER (132) wendet das durch Glühen von Mangancarbonat an der Luft erhaltene Oxydgemisch an und glüht von diesem 130 Thle. mit 184 Thln. Kalihydrat und 100 Thln. Kaliumchlorat.

Nach BÉCHAMP (133) oxydirt man direkt das Kaliummanganat mit Sauerstoff. Man erhitzt in einer eisernen Schale 10 Thle. fein gepulvertes Mangansuperoxyd mit 12 Thln. Kalihydrat und wenig Wasser unter gutem Umrühren zur Trockne. Man bringt die grün gewordene noch warme Masse in eine tubulirte Thonretorte und erhitzt diese stark, indem man reines Sauerstoffgas einleitet. Dasselbe wird leicht absorbirt, indem sich Kaliummanganat bildet. Wenn aus dem am Halse der Retorte angebrachten und unter Quecksilber mündenden Glasrohr Sauerstoff entweicht, lässt man erkalten. Man behandelt die Masse mit Wasser und erhält eine blaugrüne Lösung, welche Kaliummanganat und -permanganat enthält. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung wird ersteres auch in Permanganat umgewandelt. Nach Filtration von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd dampft man die Lösung rasch zur Krystallisation ein.

STAEDLER (134) bewirkt diese Oxydation des Manganats durch Chlor, wobei sich kein Mangansuperoxyd ausscheidet.

$$K_2MnO_4 + Cl = KCl + KMnO_4.$$

Auch durch gelindes Erwärmen der Lösung eines Mangansalzes mit Kaliumhypochlorit und Kaliumbicarbonat erhält man Kaliumpermanganat.

Das Kaliumpermanganat krystallisirt in langen Prismen des monoklinen Systems vom Vol.-Gew. 2·71; es ist isomorph mit Kaliumperchlorat. Die Krystalle sind dunkelgrün mit Metallglanz; an der Luft werden sie stahlblau; ihr Pulver ist carmoisinroth. Sie lösen sich in Wasser mit schöner Purpurfarbe. Ein Theil bedarf nach MITSCHERLICH 16 Thle. Wasser von 15° zur Lösung.

Bei 240° zersetzt sich das Salz, indem Sauerstoff entwickelt wird und Manganbioxyd und Kaliummanganat zurückbleiben:

$$2KMnO_4 = MnO_2 + K_2MnO_4 + O_2.$$

Durch reines Alkali wird eine Permanganatlösung nicht verändert. Wird der alkalischen Lösung aber ein organischer Körper, Alkohol z. B., zugesetzt, so wird dieser sofort oxydirt und die rothe Flüssigkeit wird grün in Folge der Bildung von Manganat und dann farblos.

Schwefelsäure zersetzt die Permanganatkrystalle; es entwickelt sich ozonisirter Sauerstoff, der rothe Dämpfe von Uebermangansäure mitreissen kann. Mit verdünnter Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen Sauerstoff entwickelt.

Durch Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Jodwasserstoff, schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Ferrosalze u. s. w. wird das Permanganat sofort reducirt. Ist dabei die Lösung neutral oder alkalisch, so entsteht Manganoxyd, in saurer Lösung entsteht das entsprechende Manganosalz. Ammoniak wird nach CLOËZ und GUIGNET (135) durch Kaliumpermanganat in der Kälte in salpetrige Säure, in der Wärme in Salpetersäure übergeführt.

Die oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats auf organische Stoffe ist besonders von BERTHELOT (136) untersucht worden. Einige, wie Ameisensäure und Oxalsäure, werden vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, andere, wie Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure widerstehen der oxydirenden Wirkung ziemlich lange; in den meisten Fällen schreitet die Oxydation mehr oder weniger weit vor je nach der angewendeten Temperatur; ferner ist die Beschaffenheit der Oxydationsprodukte wesentlich davon abhängig, ob die Oxydation in einem alkalischen oder einem sauren Medium stattfindet.

Wenn eine mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt wird, so entwickelt sich Sauerstoff, und es bildet sich Wasser und Manganosulfat. Wird die Mischung in saurer Lösung bei niedriger Temperatur, etwa bis 12°, vorgenommen, so tritt ebenfalls Entfärbung ein, aber es entwickelt sich kein Sauerstoff [P. THENARD (137)]. Nach BERTHELOT (138) rührt dies daher, dass sich Wasserstofftrioxyd, H_2O_3, bildet:

$$Mn_2O_7 + 5H_2O_2 = 2MnO + 5H_2O_3,$$

ein Körper, der sich bei gewöhnlicher Temperatur sogleich zu Wasser und Sauerstoff zersetzt.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4, kann durch Wechselzersetzung von Silberpermanganat mit Chlorammonium dargestellt werden. Die Lösung muss bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten (MITSCHERLICH). Auch durch Umsetzung von Bariumpermanganat mit Ammoniumsulfat entsteht das Salz [BÖTTGER (127)]. Die Krystalle gleichen dem Kaliumsalz; sie sind leicht in Wasser löslich. Schon durch gelinde Wärme wird das Salz zersetzt.

Lithiumpermanganat bildet, durch doppelte Zersetzung erhalten, schöne an der Luft veränderliche Krystalle (MITSCHERLICH).

Bariumpermanganat, $Ba(MnO_4)_2$. Das Salz wurde von MITSCHERLICH durch Zersetzung von Silberpermanganat und Chlorbarium und Eindampfen der Lösung dargestellt. G. ROUSSEAU und BRUNEAU (139) zersetzen eine Kaliumpermanganatlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss. Man filtrirt durch Asbest von dem Kieselfluorkalium und sättigt die Lösung von Uebermangansäure und überschüssiger Kieselflusssäure mit Barytmilch. Bariumcarbonat ist zu dem Zweck nicht zu empfehlen, da sich die Flüssigkeit plötzlich entfärbt und Manganhydroxyd ausscheidet. Man decantirt die Lösungen von Bariumpermanganat von dem Kieselfluorbarium und dampft sie zur Krystallisation ein. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz bildet schöne, sehr harte, fast schwarze, rhombische Octaëder mit violettem Reflex.

Calciumpermanganat, $Ca(MnO_4)_2$, ist von MITSCHERLICH wie das Bariumsalz dargestellt worden.

Magnesiumpermanganat, $Mg(MnO_4)_2$, desgleichen. Es bildet ein zerfliessliches Salz, welches nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist.

Bleipermanganat, $Pb(MnO_4)_2$, fällt nach FORCHHAMMER aus einer Lösung von Bleinitrat auf Zusatz von Kaliumpermanganat und bildet ein braunes Pulver, welches sich in Salpetersäure mit brauner Farbe löst.

Kupferpermanganat ist nach MITSCHERLICH ein zerfliessliches Salz, welches aus Silberpermanganat und Kupferchlorid erhalten wird.

Manganopermanganate. Nach GUYARD (140) existiren drei solcher Verbindungen: $5MnO \cdot Mn_2O_7$, $4MnO \cdot Mn_2O_7$ und $3MnO \cdot Mn_2O_7$. Die beiden ersten entstehen durch Mischen von 1 Mol. Kaliumpermanganat mit der entsprechenden Menge eines Mangansalzes in der Kälte und das dritte bei 70 bis 80°. Sie sind violettbraun und gehen beim Erhitzen an der Luft zunächst in Manganoxyd, dann, ebenso bei Luftabschluss in orangegelbes Oxyd, Mn_3O_4, über. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht zunächst ein Gemisch von Manganoxydul und gelbem Mn_3O_4; dann geht auch dieses in Oxydul über. Die Salze zeigen sonst die Reactionen der Manganoxyde. Der Körper $3MnO \cdot Mn_2O_7$ hat die Zusammensetzung des Mangansuperoxyds. GUYARD nimmt zwei isomere Modificationen des Manganoxyds an, von denen die eine dem gelben, die andern dem rothen Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, entspricht.

Analytisches Verhalten.

1. **Reactionen der Manganosalze.** Die löslichen Salze sind blassrosa gefärbt.

Kali- und Natronhydrat fällen einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, etwas löslich in Chlorammonium ist. An der Luft wird der Niederschlag dunkelbraun.

Ammoniak fällt theilweise weisses **Oxydulhydrat**. Der andere Theil des Manganosalzes vereinigt sich mit dem sich bildenden Ammoniaksalze. In sehr saurer Lösung bildet sich überhaupt kein Niederschlag, aber die Lösung wird an der Luft braun, und allmählich scheidet sich alles Mangan als Oxydhydrat aus.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses Manganocarbonat, welches an der Luft sich sehr langsam bräunt.

Alkaliphosphate bringen einen weissen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff fällt saure Lösungen nicht.

Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Schwefelmangan, welches an der Luft braun wird. Der Niederschlag wird von verdünnter Essigsäure leicht gelöst. Wenn Ammoniak zugegen ist, so wird die Ausscheidung des Schwefelmangans verzögert. Wenn die Lösung concentrirt ist und Ammoniak oder Schwefelammonium in grossem Ueberschuss enthält, so geht der Niederschlag in der Flüssigkeit in wasserfreies grünes Schwefelmangan über [FRESENIUS (65); s. oben pag. 79].

Ferrocyankalium bringt einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag hervor;

Ferricyankalium einen braunen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Bariumcarbonat fällt sehr saure Manganosalzlösung in der Kälte nicht, ausgenommen eine Manganosulfatlösung.

Oxalsäure und Oxalate fällen weiss, wenn die Lösungen concentrirt sind und kein Chlorammonium enthalten.

Durch Erhitzen eines Mangansalzes mit Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit, violettroth, in Folge der Bildung von Uebermangansäure — eine sehr empfindliche Reaction.

Mit Borax oder Phosphorsalz geglüht, geben die Manganverbindungen eine Perle, welche in der oxydirenden Flamme amethystroth ist und in der reducirenden Flamme farblos wird.

Die durch Glühen mit Salpeter erzeugte Schmelze löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Die Lösung wird durch Zusatz von Säuren roth und durch schweflige Säure oder organische Stoffe entfärbt.

Mit Soda auf Platinblech geglüht, geben die Mangansalze eine in der Hitze grüne, beim Erkalten blaugrüne Schmelze von Natriummanganat.

2. Reactionen der Manganisalze.

Alkalien und Ammoniak fällen braunes Manganhydroxyd. Manganiphosphatlösung wird durch Ammoniak nicht gefällt, sondern nur braun gefärbt.

Alkalicarbonate fällen braun.

Natriumphosphat fällt neutrale Lösungen.

Oxalsäure reducirt zu Manganosalz.

Ferrocyankalium bringt eine grünlich graue Fällung hervor.

Ferricyankalium fällt braun.

Schwefelwasserstoff reducirt zu Manganosalz unter Schwefelausscheidung.

Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Schwefelmangan.

Bestimmung des Mangans.

Man kann das Mangan mittelst Soda in der erwärmten Lösung als Carbonat fällen, dieses trocknen und im Platintiegel unter Luftzutritt glühen, wobei es in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, übergeht. Man glüht, bis das Gewicht des Rückstandes constant geworden ist. Wenn die Lösung Ammoniaksalze enthält, so muss man diese durch Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Alkali zersetzen, sonst ist die Fällung nicht vollständig; desgleichen beim Fällen von Manganhydroxydul.

Die Ueberführung der Manganniederschläge in Manganoxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom bietet keine Vortheile, da das Oxydul leicht in eine höhere Oxydationsstufe übergeht.

Häufig empfiehlt es sich, aus Mangano- und Manganisalzlösungen mittelst Schwefelammoniums Mangansulfür zu fällen. Eine saure Lösung muss vorher

mit Ammoniak neutralisirt werden, das im Ueberschuss zugesetzt werden kann. Das fleischrothe Mangansulfür muss sogleich filtrirt und mit Wasser, dem etwas Schwefelammon zugesetzt ist, beständig ausgewaschen werden, da sonst Oxydation unter Braunfärbung eintritt und auch etwas Mangansulfat sich bilden kann, welches durch das Waschwasser in Lösung geht. Der noch feuchte Niederschlag wird in ein Becherglas gebracht und in Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Natriumcarbonat gefällt.

Man kann auch das Mangansulfür nach dem Auswaschen trocknen und, einerlei ob es durch Oxydation braun geworden ist, mit Schwefel gemischt im ROSE'schen Porcellantiegel im Wasserstoffgas glühen. Das Filter wird für sich eingeäschert und die Asche in den Tiegel gebracht. Das geglühte, hellgrüne Mangansulfür absorbirt nicht rasch Wasser und Sauerstoff, es kann sicher gewogen werden.

Im Allgemeinen ist die Fällung als Mangansulfür nicht sehr zu empfehlen, da dasselbe in grossen Mengen Ammoniaksalzen, besonders auch Schwefelammonium merklich löslich ist.

Man kann ferner in einer Manganosalzlösung das Manganoxydul durch Einleiten von Chlorgas in Manganoxyd überführen und dieses vermittelst Ammoniaks oder Bariumcarbonats als Hydrat ausfällen. Die Ueberführung in Oxyd gelingt um so besser, je verdünnter die Lösung ist, je schwächer die Säure des Manganosalzes und je höher die Temperatur während der Reaction ist. Wenn die Lösung durch etwa entstandene Uebermangansäure roth geworden ist, so müssen zur Reduction derselben ein paar Tropfen Alkohol zugesetzt werden. Durch Glühen geht das Manganoxyd in Mn_3O_4 über.

WOLCOTT GIBBS (141) empfiehlt die Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat. Wie die Magnesia kann man auch das Mangan als orthophosphorsaures Ammondoppelsalz aus seinen Lösungen fällen. Man setzt einen grossen Ueberschuss von Natriumphosphat zu der Manganlösung, welche Ammoniaksalze enthalten kann. Man löst den Niederschlag wieder in Salz- oder Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak bei Siedehitze. Der gelatinöse Niederschlag wird allmählich krystallinisch und scheidet sich in glänzenden, blassrosa Blättchen ab. Das Salz ist in siedendem Wasser und in Ammoniaksalzlösungen nahezu unlöslich. Getrocknet ist es fast weiss. Ist dies nicht der Fall, so muss man den Niederschlag wieder auflösen und noch einmal mit Natriumphosphat fällen. Beim Glühen geht das Salz in Manganpyrophosphat, $Mn_2P_2O_7$, über, welches gewogen wird. 100 Thle. desselben entsprechen 38·74 Thln. Mangan.

Eine schnell auszuführende, von LENSSEN (142) angegebene, von FRESENIUS (143) verbesserte maassanalytische Bestimmung des Mangans gründet sich darauf, dass aus einer siedenden Manganosalzlösung, welche auf 1 Aeq. MnO mindestens 1 Aeq. Fe_2O_3 enthält, bei Einwirkung überschüssiger alkalischer Ferricyankaliumlösung alles Mangan als Superoxyd in Verbindung mit Eisenoxyd gefällt wird, und die entsprechende Menge Ferrocyankalium entsteht, welche durch Titriren mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt wird:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 4KHO + MnSO_4 = 2K_4FeCy_6 + K_2SO_4 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Man trägt die saure, mit Eisenchlorid versetzte Manganosalzlösung, die andere reducirende Stoffe nicht enthalten darf, in eine siedende durch Natronhydrat alkalisch gemachte Ferricyankaliumlösung, welche sich in einem Messkolben befindet. Sobald der anfangs voluminöse, braunschwarze Niederschlag der Verbindung von Mangansuperoxyd mit Eisenoxyd, welcher von letzterem einen

Ueberschuss enthalten kann, körnig krystallinisch geworden ist, lässt man erkalten, füllt den Kolben bis zur Marke, schüttelt, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theil das Ferrocyankalium mittelst einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat. Da nach obiger Gleichung 1 Aeq. Ferricyankalium 1 Aeq. Mangan entspricht, so sind 422·44 Thle. des ersteren gleich 27·5 Mangan oder 35·5 Manganoxydul.

Braunsteinanalyse.

Bei der technischen Prüfung des Braunsteins und der Manganoxyde bestimmt man die durch Einwirkung von Salzsäure auf dieselben entwickelte Menge Chlor. Diese Menge steht im Verhältniss zu dem Sauerstoff, der in den Oxyden mehr als im Manganoxydul enthalten ist.

Von reinem Mangansuperoxyd entwickeln 3·98 Grm. genau 1 Liter Chlor, bei 0° und unter einem Druck von 760 Millim. Quecksilbersäule gemessen. Man bringt nun 3·98 Grm. eines Braunsteins mit 20—30 Grm. conc. Salzsäure in einen Kolben, der gleich nach der Füllung mit einem durchbohrten, eine Glasröhre tragenden Stopfen verschlossen wird. Das beim Erwärmen entwickelte Chlor leitet man in eine Alkalilösung. Wenn alles Chlor ausgetrieben ist, verdünnt man die alkalische Flüssigkeit mit Wasser auf ein Liter und bestimmt das Chlor darin auf chlorimetrischem Wege mittelst arseniger Säure (vergl. Bd. II, pag. 441). Wenn sich dabei z. B. 0·80 Liter Chlorgas ergeben, so enthielt der Braunstein 80% Mangansuperoxyd (GAY-LUSSAC).

Man kann auch das Chlor zur Oxydation einer oxydabeln Substanz benutzen. Nach den Gleichungen

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2,$$
$$2FeO + 2Cl + H_2O = Fe_2O_3 + 2HCl$$

liefert $1MnO_2$ (87 Thle.) 2Cl (70·92 Thle.), welche $2FeO$ in Fe_2O_3 verwandeln oder 2 Mol. Eisenvitriol (556 Thle.) zu Ferrisulfat oxydiren. Man digerirt nun 5 Grm. Braunstein mit 31·9 Grm. Eisenvitriol oder der äquivalenten Menge des beständigeren Salzes Ammonium-Ferrosulfat und mit der nöthigen Menge Salzsäure, bis der Braunstein gelöst ist. Man verdünnt dann die Lösung stark und ermittelt mittelst einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat, wieviel Eisenoxydulsalz noch vorhanden, für die Oxydation nicht verbraucht worden ist. Man kann auch eine gewogene Menge reinen Eisendraht (Blumendraht) in Schwefelsäure lösen und nach dem Erkalten der Lösung unter Luftabschluss auf dieselbe die titrirte Kaliumpermanganatlösung einstellen. In einem zweiten Versuch löst man dieselbe Menge Eisen zusammen mit der abgewogenen Menge Braunstein in Schwefelsäure und titrirt die Lösung mit derselben Permanganatlösung. Aus der Differenz beider Versuchsergebnisse findet man die Menge Mangansuperoxyd.

Ein gewichtsanalytisches Verfahren beruht auf der Bestimmung von Kohlensäure, die sich beim Zusammentreffen von Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Oxalsäure entwickelt, gemäss der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + C_2O_4H_2 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Es liefern 99·87 Thle. MnO_2 100 Thle. CO_2. Man wägt $5 \times 0·9987$ Grm. = 4·9435 Grm. Braunsteinpulver ab und bringt dasselbe in den bekannten Kohlensäure-Entwickelungsapparat von FRESENIUS und WILL, setzt etwa 6—7 Grm. Kaliumoxalat und Wasser zu; den Säurebehälter füllt man mit Schwefelsäure, wägt und führt die Zersetzung aus. Die Anzahl der entwickelten Centigrm. Kohlensäure, dividirt durch 5, ist gleich dem Procentgehalt des Braunsteins an MnO_2. Man

kann auch die Kohlensäure in gewogenen mit Natronkalk gefüllten Röhren auffangen und wägen.

Wenn der Braunstein als Gangart Carbonate, z. B. Calcium- oder Bariumcarbonat, beigemengt enthält, so wird derselbe zuerst für sich allein mit Salpetersäure behandelt, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, und der ausgewaschene rückständige Braunstein wird sodann wie vorhin behandelt. Die Behandlung mit Salpetersäure wird auch in dem Apparate von FRESENIUS und WILL vorgenommen.

Der Weldon-Schlamm (vergl. pag. 92) wird zweckmässig folgendermaassen untersucht.

a) Bestimmung des Mangansuperoxyds. Man bestimmt den Titer einer sauren Eisenlösung (100 Grm. krystallisirter Eisenvitriol und 100 Cbcm. conc. Schwefelsäure in 1 l) mittelst einer $\frac{1}{2}$ normalen Chamäleonlösung Man wendet 25 Cbcm. Eisenlösung, verdünnt mit 100—200 Cbcm. Wasser, an. Es seien x Cbcm. Chamäleon erforderlich. Zur Prüfung des Manganschlamms bringt man nach gutem Umschütteln 10 Cbcm. davon in ein Becherglas mit 25 Cbcm. Eisenlösung, wäscht die Pipette aus, verdünnt nach dem Lösen mit 100 Cbcm. Wasser und titrirt mit Chamäleon, wovon y Cbcm. gebraucht werden. Die Menge des MnO_2 im Liter Schlamm ist dann $= 2{\cdot}175\ (x - y)$ Gramm.

b) Bestimmung des Gesammt-Mangangehalts. Man kocht 10 Cbcm. Schlamm mit starker Salzsäure, stumpft die überschüssige Säure mit Calciumcarbonat ab, setzt filtrirte Chlorkalklösung zu, kocht, bis in Folge der Bildung von etwas Permanganat rothe Farbe eintritt und zerstört diese wieder durch einige Tropfen Alkohol. Man filtrirt das Superoxyd, in welches jetzt alles Mangan übergegangen ist und wäscht so lange aus, bis das Waschwasser Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Das Filtrat darf sich natürlich mit Chlorkalklösung nicht mehr dunkel färben, d. h. kein Mangan mehr enthalten. Die Bestimmung des MnO_2 erfolgt wie unter a).

c) Bestimmung der Basis, d. h. der Oxyde (CaO), welche Salzsäure verbrauchen, ohne Chlor zu liefern. Man verdünnt 25 Cbcm. Normal-Oxalsäure auf 100 Cbcm., erwärmt auf 60—80° und setzt 10 Cbcm. Manganschlamm zu. Nach Schütteln und Verdünnen auf 202 Cbcm. (2 Cbcm. für das Volumen des Niederschlags gerechnet) wird filtrirt und in 100 Cbcm. die Säure mit Normal-Natronlauge gesättigt. Es seien z Cbcm. verbraucht. Die Oxalsäure hat 1. mit Mangansuperoxyd MnO und CO_2 erzeugt; 2. das entstandene MnO gesättigt; 3. die gesuchte Menge Basis incl. MnO gesättigt; 4. die Normal-Natronlauge gesättigt ($2z$). Nun ist, da die Oxalsäure normal, das Chamäleon $\frac{1}{2}$ normal ist, $1. + 2. = x - y$ (s. oben a). Der unter 3. verbrauchte Theil (w) entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure (25 Cbcm.) minus $(x - y)$ und $2z$; also $w = 25 - (x + 2z + y)$. Unter »Basis« versteht man das Verhältnis des Theiles 3. zum Theile 1. also $w : \frac{x-y}{2}$ die Basis ist also $= \frac{2w}{x-y}$.

Bestimmung des Mangans in Eisenerzen und eisenhaltigen Produkten (144).

Eine bewährte, gewichtanalytische Methode zur Untersuchung von Erzen ist die folgende. Man löst 1 Grm. der trocknen, gepulverten Substanz in Salzsäure, dampft mehrmals mit starker Salzsäure zur Trockne ein, um die Kieselsäure un-

löslich zu machen, wobei der Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen fortgeht, behandelt die trockne Masse mit verdünnter Salzsäure und filtrirt. Die Kieselsäure muss durch Schmelzen mit Natriumcarbonat auf einen Mangangehalt geprüft werden. Bei Anwesenheit von wenig Eisen wird das auf etwa 100 Cbcm. verdünnte Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit etwa $\frac{3}{4}$ Cbcm. conc. Essigsäure und $\frac{3}{4}$ Grm. essigsaurem Natrium versetzt und in einem Porcellangefäss zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird nach Decantation der Lösung mit heissem, Natriumacetat enthaltendem Wasser ausgewaschen und filtrirt. Der Eisen-Thonerdeniederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wiederum mit Essigsäure und Natriumacetat erhitzt, der Niederschlag abfiltrirt und diese Operation wiederholt, bis der Eisenniederschlag beim Schmelzen mit Soda keine Manganreaction zeigt. Das Filtrat wird, auf etwa 300 Cbcm. eingedampft, mit Ammoniak neutralisirt. Etwas Thonerde, welche dadurch ausfallen kann, wird in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt, wobei ein weisser, nicht bräunlicher Niederschlag auf die Abwesenheit von Mangan deutet. Um etwa vorhandenes Kobalt und Nickel auszuscheiden, säuert man die manganhaltige Lösung mit Essigsäure schwach an, setzt essigsaures Ammoniak zu und fällt mit Schwefelwasserstoff Schwefelnickel und -kobalt aus. Das Filtrat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und heiss mit Schwefelammonium versetzt. Nach der Abkühlung fügt man noch ein wenig Schwefelammonium zu und filtrirt den fleischrothen Niederschlag rasch ab. Derselbe wird mit Schwefelammon enthaltendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelblumen zusammen im ROSE'schen Tiegel im Wasserstoffstrom stark erhitzt. Dann wird das gelbgrüne Schwefelmangan gewogen.

Bei Gegenwart von viel Eisen enthält der durch essigsaures Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag grössere Mengen von Mangan. Man muss denselben wiederholt lösen und die Lösung mit essigsaurem Ammoniak fällen, bis alles Mangan in Lösung ist. Das Eindampfen der grossen Menge Waschwasser kann man umgehen, wenn man die Lösung mit Soda nahezu neutralisirt, dann etwas Bromwasser hinzufügt, erwärmt und den Niederschlag von Mangansuperoxyhydrat abfiltrirt, stark glüht und als Manganoxyduloxyd wägt. Da der Niederschlag geringe Mengen Eisen, Alkalien oder alkalische Erden enthalten kann, so ist es gut, den durch Bromwasser erhaltenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit Ammoniak zu neutralisiren und aus derselben, wie oben, durch Essigsäure und essigsaures Ammoniak das Eisen zu entfernen und dann das Mangan als Schwefelmangan zu bestimmen. Statt mit Bromwasser kann man die Fällung auch mit Natriumhypochlorit ausführen.

Im Ferromangan bestimmt man das Mangan in ähnlicher Weise; auf den Hüttenwerken sind dazu meist abgekürzte Verfahren im Gebrauch. In Hörde löst man 1 Grm. mit Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure, neutralisirt genau, fällt das Eisen mit Natriumacetat, löst den Niederschlag und fällt noch einmal, kocht die vereinigten Filtrate unter Zusatz von etwas essigsaurem Natrium und der genügenden Menge Bromwasser, setzt schliesslich etwas Alkohol zu, um etwa gebildete Uebermangansäure zu reduciren, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn in wässriger schwefliger Säure. Aus dieser Lösung wird das Mangan als Ammonium-Manganophosphat gefällt, welches geglüht und als Manganopyrophosphat gewogen wird. Nach einem von PATTINSON angegebenen Verfahren (145) wird die Substanz in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorkalklösung oder Bromwasser auf 60—70° erhitzt und dann mit gepulvertem kohlensaurem Kalk

im Ueberschuss versetzt. Dadurch wird alles Mangan als Superoxyd gefällt. Der Niederschlag wird mit einer bestimmten Menge einer sauren Lösung von Ferrosulfat behandelt und der Ueberschuss des letzteren durch Titiren mit Kaliumbichromat bestimmt:

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 + MnSO_4 + 2H_2O.$$

Blei, Kupfer, Nickel und Kobalt müssen vorher abgeschieden werden, da sie auch in Form höherer Oxydationsstufen gefällt werden würden.

Nach einem von PICHARD (146) angegebenen, colorimetrischen Verfahren glüht man etwa 0·1 Grm. Substanz, Erz oder Gusseisen, in oxydirender Flamme, mischt nach dem Erkalten mit 0·2—0·3 Grm. calcinirter Soda und glüht von neuem. In den erkalteten Tiegel giesst man 5 Cbcm. concentrirte Salpetersäure und digerirt, bis die Lösung des Eisens und Mangans erfolgt ist. Man giesst die Lösung dann in eine Röhre von 20 Centim. Länge und 15—18 Millim. Durchmesser. Man erhitzt die Lösung in der Röhre, bis alles Manganoxyd gelöst ist, und fügt dann 10 Cbcm. Wasser hinzu, bringt darauf in die Röhre 0·5 Grm. Bleisuperoxyd und erhitzt zum Sieden. Man decantirt die Lösung von dem überschüssigen Bleisuperoxyd in eine graduirte 500 Cbcm.-Röhre. Das Bleisuperoxyd wird mit etwas heisser Salpetersäure ausgewaschen. Man vergleicht nun die rothe Farbe der Lösung mit einer Standardlösung, die in derselben Weise durch Behandlung von 7 Milligrm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 5 Milligrm. Mangan, erhalten ist. Die rothe Natriumpermanganatlösung bringt man ebenfalls in eine der vorigen gleiche 500 Cbcm.-Eprouvette und verdünnt dieselbe mit Wasser, bis in beiden Röhren die gleiche Farbennüance zu erkennen ist. Man hat nun $\frac{x}{5} = \frac{V}{V'}$, wo x die gesuchte Menge Menge Mangan bedeutet, V das dieser entsprechende Volumen, V' das Volumen der Lösung, welche 5 Milligrm. Mangan enthält. Es is also $x = \frac{5V}{V'}$.

Von maassanalytischen Methoden ist besonders die Titration mit Kaliumpermanganat in Gebrauch. Man löst 1·5 Grm. Roheisen, Ferromangan u. s. w. in Salpetersäure, dampft zur Trockne, glüht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, löst rasch in Salzsäure, dampft die überschüssige Säure ab, verdünnt, neutralisirt mit Soda und fällt das Eisen mittelst Bariumcarbonats. Das Filtrat wird bis auf 1 Liter verdünnt, und 200 Cbcm. der Lösung werden mit Chamäleonlösung titrirt, wobei 1 Aeq. Kaliumpermanganat 3 Aeq. Manganosalz zu Mangansuperoxyd oxydirt, welches sich als Hydrat ausscheidet.

$$Mn_2O_7 + 3MnSO_4 + 8H_2O = 5MnO_2 \cdot H_2O + 3H_2SO_4.$$

Die anfangs gelbbraune Flüssigkeit wird, sobald die Reaction ihrer Vollendung nahe ist, deutlich braunroth, die Chamäleontropfen entfärben sich langsamer, und zuletzt tritt deutlich rosenrothe Färbung auf. Indessen erfordert die exakte Erkennung dieser Farbenübergänge einige Uebung.

Nach VOLHARD (147) scheidet man das Eisenoxyd zweckmässig mittelst Zinkoxyd ab. Man löst soviel Roheisen u. s. w. in Salpetersäure, dass 0·3—0·5 Grm. Mangan in Lösung sind, dampft ein, zuletzt unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak, erhitzt zur Zerstörung der Nitrate, dampft nach Digestion mit Salzsäure mit Schwefelsäure ein, bis sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln, neutralisirt mit Soda und setzt in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd zu, bis die allmählich dunkel braunroth werdende Lösung plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über

dem Niederschlage milchig wird. Man lässt absitzen und filtrirt, säuert 200 Cbcm. des Filtrats mit ein paar Tropfen Salzsäure an und titrirt mit Chamäleonlösung in der Wärme. Nach VOLHARD fällt Chamäleon aus einer heissen Manganosalzlösung nur dann alles Mangan als Superoxydhydrat, wenn die Lösung eines Zink- Calcium- oder Magnesiumsalzes zugegen ist.

Eine empfehlenswerte Methode rührt von CLASSEN (148) her. Von dem fein gepulverten Erz werden etwa 0·7 Grm. in Salzsäure gelöst. Zur Oxydation von etwa vorhandenem Eisenoxydul wird der Lösung etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, oder man bewirkt die Lösung mit bromhaltiger Salzsäure. Man verdampft die Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure oder mit Bromwasser und erwärmt. Dann setzt man etwa die siebenfache Menge neutrales oxalsaures Kalium in einer Lösung 1:3 zu und digerirt $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade. Die Oxalate des Manganoxyduls und des Eisenoxyds lösen sich in dem überschüssigen Kaliumoxalat zu Doppelsalzen mit letzterem. Um alles Eisen zu lösen, fügt man tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu. Die nöthigenfalls mit Natronlauge neutralisirte, intensiv grüne Lösung wird so weit eingedampft, dass sich grüne Krystalle von oxalsaurem Eisenoxyd-Kalium ausscheiden. Man spült den Inhalt der Schale in ein Becherglas und versetzt die etwa 50 Cbcm. betragende Flüssigkeit mit etwas Alkohol, um etwa höher oxydirtes Manganoxydul wieder zu reduciren. Man lässt dann die 3—4 fache Menge des vorhandenen Manganoxyduls an Zinkoxyd in Form von Zinkchloridlösung hinzufliessen oder setzt die entsprechende Menge Magnesiumoxyd zu. Der entstehende Niederschlag löst sich bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Kaliumoxalat unter Bildung des Zinkdoppelsalzes des letzteren. Jetzt setzt man concentrirte Essigsäure in einem der Flüssigkeit gleichen Volumen zu. Dadurch wird das Mangano-Kaliumoxalat zersetzt, und es scheidet sich weisses Manganoxalat aus; ebenso geschieht es mit dem Zink-Kaliumoxalat, während das Eisensalz gelöst bleibt. Wenn das Becherglas mit der Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei 50° im Sandbade stehen bleibt, so wird der Niederschlag krystallinisch und die Lösung vollständig klar. Die Flüssigkeit muss dann warm rasch filtrirt werden, um ein Auskrystallisiren des grünen Eisendoppelsalzes zu verhindern, das, einmal ausgeschieden, nicht leicht wieder zu lösen ist. Nach dem Abdecantiren der Lösung wird der Niederschlag mit einer aus gleichen Volumina conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Waschflüssigkeit gewaschen, bis Rhodankalium in der Flüssigkeit kein Eisen mehr anzeigt. Das Zinksalz war zugesetzt worden, um den bei der Zersetzung des Manganodoppeloxalats störenden Einfluss der Chloralkalien zu beseitigen. Der getrocknete Niederschlag von Mangan- und Zinkoxalat wird nun sammt dem Filter im Platintiegel geglüht. Der Rückstand besteht aus Manganoxyd und Zinkoxyd. Derselbe kann infolge der Einwirkung von kohlensaurem Kalium, aus Kaliumoxalat entstanden, etwas Kaliummanganat enthalten. Desshalb ist es gut, denselben mit etwas Alkohol zu behandeln und dann mit heissem Wasser auszuwaschen. Man behandelt den Niederschlag dann mit Salzsäure und bestimmt das aus dieser durch das Manganoxyd entbundene Chlor nach jodometrischer Methode. Da man also das dem Manganoxyd entsprechende Chlor bestimmt, so kann die Gegenwart anderer Metalloxyde in dem Niederschlage, wie die des Kupfers, Nickels, Magnesiums, Calciums ebenso wenig, wie die des Zinkoxyds schaden.

R. BIEDERMANN.

Margarin, Margarine.*) Mit dem Namen Margarin wurde von CHEVREUL (1820) derjenige Theil der thierischen und Pflanzenfette bezeichnet, welche beim Verseifen eine feste Fettsäure von 60° Schmelzpunkt lieferte und welcher er den Namen Margarinsäure *(acide margarique)* gegeben hatte. Diese Fettsäure wurde später von vielen verschiedenen Forschern aus allerhand Fetten und Oelen des Thier- und Pflanzenreichs isolirt und beschrieben und ihr die Formel $C_{34}H_{34}O_4$ beigelegt (1). Nachdem dann BERTHELOT die Zusammensetzung der Fette, aus denen die Fettsäuren beim Verseifen hervorgegangen waren, festgestellt und dieselben als Triglyceride erkannt hatte, unterschied er unter den festen Fetten Tripalmitin und Trimargarin als Glyceride der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, und der Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_4$ (1). Im Jahre 1852 und später wurden jedoch von HEINTZ alle diese Verbindungen als Gemenge erkannt, deren Hauptbestandtheil die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, bildete; 1857 wurde von diesem Forscher aber auch auf synthetischem Wege eine Säure von der Formel $C_{17}H_{34}O_4$ nach dem Vorgange von KÖHLER und BECKER aus Cetylcyanid durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge dargestellt, deren Schmelzpunkt 59·9° auch bei wiederholtem Umkrystallisiren derselbe blieb (1). Diese Säure zuerst als künstliche Margarinsäure bezeichnet, hat diesen Namen behalten. Sie wurde 1879 nochmals von KRAFFT dargestellt (1), indem derselbe aus Stearinsäure das Keton $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$ und aus diesem durch Oxydation mit Chromsäuregemisch die Säure $C_{17}H_{34}O_2$ darstellte. Dieselbe erwies sich als identisch mit der von HEINTZ erhaltenen Margarinsäure. Man hat also den ursprünglich für das unreine Palmitinsäuregemisch gewählten Namen Margarinsäure für die Säure von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ beibehalten, weil man früher irrthümlicherweise den Gemengen diese Formel beigelegt hatte. Die Glyceride dieser Säure, welche als Mono-, Di- und Trimargarin oder schlechtweg als Margarin zu bezeichnen wären, sind noch nicht dargestellt. Auch die Margarinsäure, welcher wesentlich nur ein theoretisches Interesse gebührt, ist sonst nicht bekannt. Sie kommt in den natürlichen Fettarten, wie es scheint, ebensowenig vor, wie die anderen Fettsäuren mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen und ist nur als Zersetzungsprodukt im Leichenwachs von EBERT gefunden worden (2).

Inzwischen ist der Name Margarin wieder geläufig geworden für das, was er ursprünglich bezeichnet hatte, nämlich für ein Gemenge von Palmitin mit Oleïn und wenig Stearin, nachdem dieses Gemenge ein Produkt der neueren Technik geworden ist und als Hauptrohstoff der Kunstbutterfabrikation eine sehr grosse Bedeutung erlangt hat.

Diese Fabrikation war im Jahre 1869 von dem französischen Chemiker

---

*) 1) Vergl. die Litteraturnachweise bei den Artikeln Fette, Bd. IV, pag. 126 ff. und Fettsäuren, Bd. IV, pag. 141 ff. 2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 8, pag. 755. 3) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Bd. I, pag. 481. 4) Bd. II, pag. 372. 5) E. MYLIUS, Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker 1878, No. 8; SKALWEIT, Correspondenzbl. d. Ver. analyt. Chem. 1879. No. 5 u. No. 13; J. CAMPBELL BROWN, Archiv f. Pharm. 1874, pag. 135; THOMAS TAYLOR, Dingl. Polyt.-Journ. 230, pag. 94; Derselbe, Milchzeitung 1882, pag. 27, 1885. pag. 744. 6) HASSAL, Zeitschr. analyt. Chemie 20, pag. 466; ANGELL, Zeitschr. analyt. Chemie 20, pag. 466; E. SELL, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Bd. I, pag. 541. 7) E. SELL, Ueber Kunstbutter, Berlin 1887, auch Arbeiten aus dem Kais. Ges.-Amt, Bd. I, pag. 481 ff.; R. WOLLNY, Ueber die Kunstbutterfrage. Leipz. 1887; Derselbe, Milchzeitung 1887, No. 19 u. 23. 8) Zeitschr. analyt. Chemie 25, pag. 433. 9) Milchzeitung 1886. 10) Milchzeitung 1887, No. 32, 35. 11) Milchzeitung 1887, No. 39 u. 1888, No. 8, 9, 25—28.

Mêge-Mouriès auf der kaiserlichen Farm Vincennes ins Leben gerufen worden und zwar auf Anregung Napoleons III., welcher für die Marine und die bedürftigen Klassen der Bevölkerung eine Butter herzustellen wünschte, welche billiger und von grösserer Haltbarkeit wäre als die gewöhnliche.

Die Versuche, welche Mêge-Mouriès zu der wichtigen Erfindung führten, beschreibt er wie folgt (3):

»Kühe, welchen die Nahrung vollkommen entzogen wurde, nahmen bald an Körpergewicht ab und lieferten eine geringere Menge Milch; diese letztere enthielt indessen immer Butter, welche unter den obwaltenden Umständen keiner anderen Quelle als dem thierischen Fett entstammen konnte. Dem resorbirten und in den Kreislauf gezogenen Fett wurde durch die respiratorische Thätigkeit das Stearin entzogen, während sein Oleomargarin dem Euter zugeführt wurde, wo dasselbe unter dem Einflusse des dort befindlichen Pepsins in butterartiges Oleomargarin, d. h. Butter übergeführt wurde. Auf Grund dieser Beobachtungen versuchte ich diesen natürlichen Vorgang nachzuahmen, indem ich erst Kuhfett, dann Ochsenfett anwendete. Ich erhielt ein Fett, welches ziemlich bei derselben Temperatur wie die Butter schmolz, einen süsslichen und angenehmen Geschmack besass und in den meisten Verwendungsarten die gewöhnliche Milchbutter, allerdings nicht die feinen und aromatischen Sorten der Butter guter Qualität, ersetzen konnte und zudem noch die vortheilhafte Eigenschaft besass, dass es längere Zeit aufbewahrt werden konnte, ohne ranzig zu werden.«

Wie man sieht, hat eine durchaus irrige Voraussetzung und Schlussfolgerung zu einer Erfindung geführt, welche sehr rasch die allergrösste Bedeutung erlangt hat.

Schon einige Zeit vor dem deutsch-französischen Kriege hatte Mêge-Mouriès in Poissy eine Fabrik zur Herstellung von Oleomargarin aus Ochsenfett und von Kunstbutter aus Oleomargarin errichtet, deren Produkte in den Markthallen von Paris verkauft wurden. Der Krieg unterbrach die Weiterführung dieser Industrie, welche nach dessen Beendigung wieder aufgenommen wurde. Sie hat sich rasch auch in den anderen Ländern eingeführt und allmählich einen so grossen Umfang angenommen, dass sie der Naturbutterproduktion und damit dem gesammten Molkereiwesen eine für das leztere lebensgefährliche Concurrenz zu bereiten drohte.

Da diese Concurrenz zum Theil eine unberechtigte und unredliche geworden war, indem das Surrogat vielfach als Naturbutter in den Handel gebracht wurde, sahen sich die Regierungen der meisten Länder veranlasst, durch gesetzliche Maassregeln gegen diese Missbräuche einzuschreiten. Diese Maasnahmen bezwecken übereinstimmend eine Verhinderung der Täuschung der Käufer, indem sie für das Surrogat besondere Verpackungsarten, eine deutliche Bezeichnung der Gefässe und Umhüllungen und einen unzweideutigen Namen für das Surrogat vorschreiben. Anstatt der üblich gewordenen Bezeichnung Sparbutter, Margarinbutter, Grasmischbutter, Gutsmischbutter und so weiter wurde in dem deutschen Gesetz vom 12. Juli 1887 der Name Margarine eingeführt, welche Bezeichnung auch in England, Dänemark und Frankreich acceptirt worden ist.

Das ursprüngliche Verfahren der Kunstbutterfabrikation nach Mêge-Mouriès, welches bereits in dem Artikel Butter Bd. II, pag. 372 ff. beschrieben worden ist, hat im Laufe der Zeit vielfache Abänderungen und Vervollkommnungen erfahren und sich in zwei jetzt fast überall vollständig getrennte Betriebszweige getheilt, nämlich in die Fabrikation des Margarins aus dem rohen Rindstalg und in die Her-

stellung der Kunstbutter oder Margarine aus dem genannten Zwischenprodukt. Der erste Theil, die Oleomargarin- oder Margarinfabrikation bezweckt eine Ausscheidung des grössten Theils des Stearins aus dem Rindstalg und wird auf demselben Wege erreicht, welcher schon seit sehr langer Zeit in der Stearinkerzenfabrikation eingeschlagen worden war, um aus den Fettsäuren die schwer schmelzbaren Antheile, d. i. Stearin- und Palmitinsäure, von der flüssigen Oelsäure zu trennen.

Zur Fabrikation des Margarins dient der bessere Theil des Rindstalgs in möglichst reinem und frischem Zustande. Die Fabrikation hat sich daher hauptsächlich bei den grossen Schlachthäusern Amerikas und der grossen Städte Europas entwickelt. Die Hauptmasse liefert Amerika, welches in Bezug auf die Beschaffung des Rohmaterials am günstigsten situirt ist; in kleinerem Maasstabe wird die Fabrikation auch in Europa und zwar hauptsächlich in Paris, Wien, London, Frankfurt, Berlin, Breslau, Hamburg ausgeübt.

Das Verfahren besteht in dem Waschen und Zerkleinern des Rohtalgs mittelst Wasch- und Hackmaschinen, dem Schmelzen und Pressen des zerkleinerten Talgs. Das Ausschmelzen geschieht mittelst Dampfes, wobei zuweilen, jedoch nicht überall, Chemikalien verwendet werden, um die Trennung des Fettes von den einschliessenden Gewebetheilen zu erleichtern. Anfänglich suchte man nach dem Vorgange von Mége-Mouriès die Auflösung dieser Gewebetheile durch Fermente wie Pepsin (in Form von zerkleinertem Schaf- oder Schweinemagen) zu befördern. Durch die Vervollkommnung der mechanisch-technischen Hilfsmittel für diesen Zweck ist man jedoch allmählich gänzlich davon zurückgekommen und es gelingt auch ohne Fermentation, das Fett aus den Gewebetheilen vollständig auszuschmelzen. Das klar geschmolzene Fett wird dann in zweckmässig temperirten Räumen (25—30°) in flachen Gefässen langsam (innerhalb mehrerer Tage) zum Erstarren gebracht, wobei zunächst das schwer schmelzbare Stearin und ein Theil des Palmitins auskrystallisirt, während Oleïn und darin aufgelöst ein grosser Theil des Palmitins und wenig Stearin flüssig bleibt. Die so erhaltenen Fettkuchen werden, in Tücher eingeschlagen, zwischen temperirten Pressplatten gepresst und dabei ein flüssiger Theil und ein fester gewonnen. Der flüssige Antheil ist das Oleomargarin, oder wie jetzt allgemein kurzweg Margarin genannt. Dasselbe ist in den besten Qualitäten ein bei 20—25° schmelzendes, schwach gelblich bis gelb gefärbtes, bei Sommertemperatur weichkrümeliges, bei Wintertemperatur hartkrümeliges Fett von angenehmem, mild-süsslichem Geschmack und eigenthümlichem, etwas an geschmolzenes Butterfett erinnerndem Aroma. Es schmilzt leicht auf der Zunge, klebt nicht talgartig am Gaumen und kann in Bezug auf Wohlgeschmack sehr wohl dem ausgeschmolzenen Butterfett an die Seite gestellt werden.

Die Qualität des Produkts ist abhängig in erster Linie von der Güte und Frische des zur Fabrikation verwendeten Rohtalgs, dann von der Behandlung beim Ausschmelzen und vor allem von der Temperatur beim Pressen. Je niedriger diese ist, desto feiner und wohlschmeckender ist das Produkt, aber desto geringer auch die Ausbeute, welche zwischen 30—70 % beträgt. Die im Handel vorkommenden Sorten schliessen alle Stufen der Güte ein, von den wohlschmeckendsten bis zu den geringsten, dem Talg nahe stehenden Produkten, und es darf nicht verschwiegen werden, dass ausser den guten und wohlschmeckenden Sorten auch ein nicht ganz geringes Quantum verdorbener Waare auf den Markt kommt, welche in Holland als »afwijkende« (abweichende) Sorten bezeichnet und gehandelt werden. Dieselben verrathen durch ihren mehr oder weniger stark fauligen oder ranzigen Geruch und Geschmack, welcher bei den schlechtesten Sorten im höchsten Grade wiederlich und ekelerregend sein kann, dass sie aus verdorbenem Fett oder Fettabfällen hergestellt sind. Diese Sorten werden in kleineren Quantitäten zur Fabrikation der billigen Kunstbuttersorten mit-

verwendet und geben in der Regel zu raschem Verderben derselben Anlass. Ein Hauptkriterium für die Güte des Margarins bildet der Schmelzpunkt neben Geruch und Geschmack. Letzterer verräth übrigens auch ziemlich sicher die Höhe des Schmelzpunkts, d. h. den Gehalt an Stearin durch die erwähnte Eigenschaft des letzteren, in teigig mehliger Weise am Gaumen zu kleben und bildet daher im Handel stets die beinahe allein massgebende Probe. Der Schmelzpunkt variirt zwischen 18—45°. Neben dem aus Rindstalg hergestellten Margarin kommt in neuerer Zeit auch sogen. vegetabilisches Margarin in den Handel, welches aus Pflanzenölen, hauptsächlich aus Cottonoil (Baumwollsamenöl), nachdem man dasselbe in kalten Räumen zum Erstarren gebracht hat, abgepresst wird. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zu der Margarinfabrikation aus Rindstalg um die Gewinnung des schwer schmelzbaren Theiles als Hauptprodukt. Dasselbe besteht aber ebenfalls der Hauptsache nach aus Palmitin mit Oleïn und wenig Stearin vermengt.

Die Nebenprodukte der Margarinfabrikation, d. h. die schlechten Sorten des von dem Rindstalg abgepressten Stearins und das aus dem Cottonoil ausgepresste Oleïn gehen in die Seifen- und Schmiermittelindustrie, während die besseren Sorten des Stearins in neuerer Zeit vielfach, besonders in Amerika, Holland und Hamburg, zur Herstellung von Kunstschmalz dienen, welches ebenso wie die Kunstbutter unter Zusatz von Oel und Verwendung von Wasser an Stelle der Milch hergestellt wird. Dasselbe geht vermengt mit amerikanischem Schweineschmalz in die billigen Schmalzsorten des Handels über.

Der zweite Theil der Kunstbutterfabrikation, welche jetzt überall in besonderen Fabriken betrieben wird, besteht darin, dass aus Margarin unter Zufügung von Milch, etwas Naturbutter und Farbstoff, und in neuerer Zeit durchgehends auch von Pflanzenölen, mittelst mechanischer Rühr- und Knetvorrichtungen ein der Naturbutter ähnliches, salbenartiges Gemisch erzeugt wird.

Das ursprünglich von Mège-Mouriès zu diesem Zwecke verwendete Kuheuterferment (in Form von ganz fein zerhacktem, mit Wasser macerirtem Kuheuter) hat sich dafür gänzlich überflüssig und nutzlos erwiesen und wird nirgends mehr angewendet. Die Vertheilung der Milch in dem Fettgemisch wird vielmehr jetzt lediglich durch mechanische Bewegung erreicht. Das Princip der Herstellung ist folgendes. Während die Naturbutter, um deren Nachahmung es sich ja handelt, aus der Vereinigung von mikroskopisch kleinen, im Milchserum suspendirten Fetttröpfchen, den Milchkügelchen, (also aus einer Emulsion) hervorgeht (4), wobei dieselben nach dem Erstarren zusammenkleben und dabei noch Theile des Milchserums mechanisch einschliessen, wird die Margarine dadurch erzeugt, dass man durch mechanische Bewegung in eine ursprünglich homogene Fettmasse Milchtheilchen in möglichst feiner Vertheilung hineinarbeitet. Das Resultat ist in beiden Fällen ziemlich dasselbe.

Denkt man sich die Milchkügelchen von annähernd gleicher Grösse, so werden dieselben in zusammengehäuftem Zustande, wie im Rahm, zwischen sich noch von Kugelflächen begrenzte Raumelemente des Milchserums einschliessen, welche beim Zusammenkleben oder Zusammenfliessen der einschliessenden Fettmassen beim Kneten der Butter sich zu Kügelchen von etwas geringerer Grösse als die Fettkügelchen der Milch umgestalten. Diese Milchserumtröpfchen verbleiben auch bei nachhaltigem Kneten in der Fettmasse eingeschlossen, wenn sie eine gewisse Grösse nicht überschreiten, während grössere Tropfen herausgepresst werden. So erhält man aus einer Emulsion (dem Rahm), d. h. einer cohärenten, wässrigen Flüssigkeit, in welcher Fetttröpfchen suspendirt sind, eine Salbe *(sit venia verbo)*, die Naturbutter, d. h. eine cohärente Fettmasse, in welcher wässrige Flüssigkeitströpfchen eingesprengt sind. Auf umgekehrtem Wege kann man, durch mechanische Bewegung, einer homogenen Fettmasse eine wässerige Flüssigkeit einverleiben, wie dies bei der Salbenbereitung geschieht. Es wird dabei die wässerige Flüssigkeit zunächst in Tropfen zertheilt und diese Tropfen immer mehr zerkleinert, bis sie eine so geringe Grösse erreicht haben, dass sie sich in der Fettmasse vertheilt erhalten, ohne beim

Kneten herausgepresst zu werden, noch auch beim Schmelzen der Fettmasse sich wieder zu vereinigen. Geht man bei dieser Manipulation mit dem Zusatze der wässrigen Flüssigkeit immer weiter und gelingt es, die Mischung immer inniger und feiner zu vertheilen, so kann ein Zeitpunkt eintreten, wo bei Ueberwiegen der wässrigen Flüssigkeit sich dieselbe wieder zur cohärenten Masse vereinigt, welche nunmehr die Fettröpfchen einschliesst. So gelangt man von der Salbe durch den rahmartigen Zustand zur Emulsion oder Kunstmilch.

Die Herstellung der Naturbutter und der Margarine begegnet sich demnach auf gleichem Wege, aber in entgegengesetzter Richtung fortschreitend, bei demselben Ziele, dem salbenartigen Gemisch von Fett mit wässriger Flüssigkeit. Die mikroskopische Betrachtung beider Produkte ergiebt auch dasselbe Bild: eine cohärente Fettmasse, durchsetzt mit zahllosen, kleinen Milchserumtröpfchen.

Das Verfahren der Fabrikation ist etwa folgendes: In ovalen, etwa $1\frac{1}{2}$ Meter hohen, doppelwandigen, sogenannten amerikanischen Butterfässern von 500—1500 Kgrm. Inhalt, welche von aussen durch warmes Wasser und Dampf erwärmt werden können und in denen sich zwei um eine vertikale Achse drehbare Flügelpaare von durchlöchertem Bandeisen mit einer Geschwindigkeit von 60—90 Umdrehungen in der Minute umherbewegen, wird eine Mischung aus Milch, etwas Naturbutter und Pflanzenöl etwa eine halbe Stunde lang bis zur rahmartigen Consistenz verrührt und dann unter fortgesetzter Bewegung eimerweise das geschmolzene Margarin allmählich zugefügt. Nachdem die ganze Masse in etwa $1—1\frac{1}{2}$ Stunden nebst etwas Butterfarbe hineingebracht ist, wird die nunmehr dickrahmartige Masse durch einen Hahn in eine Holzrinne abgelassen, in welcher ihr ein brausenartiger Strahl von Eiswasser entgegenströmt. Durch die Holzrinne läuft die krümelig erstarrte Masse mit dem Eiswasser in grosse, hölzerne Reservoirs, in denen sie sich an der Oberfläche ansammelt und von wo aus sie in kleinere Gefässe geschöpft wird, in denen sie bis zur vollständigen Erstarrung stehen bleibt.

Die jetzt ganz harte und krümelige Masse lässt man dann mehrmals gerippte, horizontal liegende, schnell umdrehende Holzwalzen, die sogenannten Knetmaschinen, passiren, wodurch sie von überflüssiger Milch und Wasser befreit und in eine zusammenhängende weiche und geschmeidige Masse verwandelt wird. Sie bleibt sodann zu grösseren Klumpen geformt einige Zeit liegen, wird dann wieder zerkleinert und mit dem nöthigen Salz durchmischt. Hierauf muss sie wieder mehrmals die Knetmaschine passiren und ist dann zum Versand fertig.

Die Mengenverhältnisse, in denen die Rohstoffe verwendet werden, sind etwa folgende, übrigens sehr variable, je nach der Jahreszeit, der Beschaffenheit (höherem oder niedrigerem Schmelzpunkt) des verwendeten Margarins und Oeles: Milch 15—35% der ganzen Mischung im Butterfass, Margarin 40—70%, Oel 15—35%, Naturbutter 0—5%. Durch das Variiren der Mengenverhältnisse, sowie hauptsächlich durch die Temperaturverhältnisse beim Buttern hat man es in der Hand, dem Fabrikat verschiedene Eigenschaften zu ertheilen, wie sie der Geschmack des Publikums und die Jahreszeit verlangt.

Die Geschmeidigkeit und Weichheit der Produkte wird durch einen grösseren Gehalt an Milch erhöht, gleichzeitig auch das Aussehen des Produkts in der Weise beeinflusst, dass es ein mehr mattes, undurchscheinendes und salbenartiges wird. Bei einem geringeren Gehalt der fertigen Margarine an Milch erreicht man eine grössere Geschmeidigkeit durch höheren Oelgehalt und erzielt dadurch gleichzeitig ein mehr transparentes, wachsartiges Aeussere. Im Winter gebraucht man mehr Oel, im Sommer weniger. Kurz man hat es ganz in der Hand, die Qualitäten des Fabrikates den Bedürfnissen und Wünschen der Consumenten wie der Jahreszeit anzupassen und es ist dieser Umstand ein nicht zu unterschätzender Vortheil für das Kunstprodukt gegenüber der Naturbutter; andererseits bedingt derselbe eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Margarine. Neben dem Margarin, welches den Hauptbestandtheil der Margarine ausmacht und darin zu 50—80% vorhanden ist, werden, wie schon mehr-

fach erwähnt, verschiedene Pflanzenöle verwendet und zwar hauptsächlich Erdnussöl, Sesamöl, Cottonöl, vereinzelt auch wohl Oliven- resp. Baumöl und gereinigtes Rüböl. Die Milch wird entweder in süssem oder auch in absichtlich sauer gemachtem, dick geronnenem Zustande angewendet, auch Rahm wird hier und da an ihrer Stelle gebraucht.

Auf diese Weise wird ein Produkt erhalten, welches der Naturbutter in allen äusseren physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich ist. Ein nicht ganz unwesentlicher, auf der Herstellungsweise basirender Unterschied besteht jedoch immer noch. Da nämlich die Margarine, so wie sie sich im halbfertigen, noch flüssigen Zustande im Butterfass befindet, eine zusammenhängende Fettmasse darstellt, so ist bei der darauf folgenden Erstarrung im Eiswasser die Gelegenheit gegeben, dass sich die Componenten der Fettmischung auf dem Wege fractionirter Krystallisation theilweise trennen, d. h. es scheiden sich leicht auch bei sehr raschem Erstarren der geschmolzenen Composition kleine Krystallgruppen oder Kryställchen von Stearin und Palmitin innerhalb der Fettmasse aus, welche dem Produkt einen etwas talgigen, mehligen Geschmack verleihen können. Diese Krystallisationen, welche in der Kunstbutter meist angetroffen werden, können durch ihr Verhalten im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop leicht erkannt werden. Bei der Naturbutter ist eine derartige Scheidung der Componenten nicht möglich, weil die winzigen, mikroskopisch kleinen Fetttröpfchen, aus welchen die Naturbutter entsteht, und welche jedes für sich aus sämmtlichen Componenten des Milchbutterfettes bestehen, aus dem Zustande der Ueberschmelzung plötzlich in den festen Zustand übergehen, wobei eine Trennung der Fettcomponenten bezw. eine Ausscheidung von Fettkrystallen unmöglich ist. Die Naturbutter besteht demnach auch in ihren allerkleinsten Theilchen aus einer gleichartigen Composition, wie die mikroskopische Betrachtung im polarisirten Lichte beweist, und was für ihren Geschmack sicherlich nicht ohne Bedeutung ist. Der erwähnte Uebelstand bei der Margarine ist durch sehr rasche Abkühlung leicht auf ein Minimum zu reduciren, er besteht jedoch immer in geringem Grade und hat in Folge dessen auch zu dem Versuche einer Unterscheidung von Milchbutter und Margarine durch die mikroskopische Betrachung im polarisirten Lichte geführt (5). Die Methode hat sich jedoch nicht als zuverlässig erwiesen, weil der erwähnte Unterschied durch die Bereitungsweise und andere Umstände ausgeglichen oder aufgehoben werden kann (6).

Was die Feinheit der Vertheilung des Serums, d. h. die Kleinheit der Tröpfchen in beiden Produkten betrifft, so ist dieselbe hauptsächlich abhängig von der Art der Bereitung. Sie bildet ohne Zweifel ebenfalls ein Element für den Wohlgeschmack und kann bei beiden Produkten auf ziemlich denselben Grad gebracht werden. Im Allgemeinen ist sie nach meinen Untersuchungen bei der Margarine selten so gleichmässig und die Grösse der Tröpfchen so gering wie bei der Naturbutter.

Besteht mithin nach dem Gesagten in der äusserlichen oder physikalischen Natur der beiden Produkte sowie auch in Art und Menge der Nebenbestandtheile, als: Wasser, Caseïn, Milchzucker, Milchsäure, Kochsalz kein allzu grosser Unterschied, so ist dies ganz anders mit Bezug auf die chemische Constitution ihres Hauptbestandtheiles.

Die Fettmasse der Milchbutter besteht aus den Triglyceriden der Oelsäure, Stearin-, Palmitin-, Laurinsäure und einer Anzahl sogenannter flüchtiger Fettsäuren

mit niederem Molekulargewicht, der Caprin-, Capryl-, Capron- und der Buttersäure; letztere ist zu etwa 5%, die übrigen zu etwa 1% vorhanden. Diese letzteren Triglyceride kommen in keinem anderen thierischen Fette vor; auch in den Pflanzenfetten sind sie nur vereinzelt in ganz geringer Menge vorhanden und auch in diesen ohne das Butyrin, welches gerade für das Milchfett besonders charakteristisch ist. Solche Pflanzenfette, welche eine geringe Menge flüchtiger, resp. wasserlöslicher Fettsäuren enthalten, sind von den bisher bekannt gewordenen nur das Palmkern- und das Cocosöl, welche beide bisher, ihres stark ranzig-widrigen Geschmackes wegen, zur Margarinefabrikation nicht Verwendung gefunden haben. Die Margarine enthält demnach, da sie der Hauptsache nach nur aus thierischem Gewebefett und aus Pflanzenfetten zusammengesetzt ist, keine nennenswerten Mengen von Glyceriden der flüchtigen bezw. wasserlöslichen Fettsäuren und ausserdem ist ihr Gehalt an Palmitin- und Stearinsäure geringer und der an Oelsäure grösser als bei der Naturbutter. Beide Produkte enthalten demnach chemisch differente Fettarten und es ist diesem Umstande zu danken, dass wir in der Lage sind, mit chemischen Hülfsmitteln die beiden Produkte unterscheiden zu können. Ohne Zweifel übt dieser Umstand auch auf den Geschmack der beiden Produkte einen sehr erheblichen Einfluss aus, da derselbe, wenn auch sehr ähnlich, doch bei einiger Uebung leicht zu unterscheiden ist, ebenso wie der von ausgeschmolzenem Butterfett von Margarin und dessen Mischungen mit Oel. Das Hauptelement des Wohlgeschmacks der Kunstbutter liegt jedenfalls in der mechanischen Structur und sie unterscheidet sich dadurch von ihren Rohstoffen eben so sehr wie das ausgeschmolzene Butterfett von der frischen Grasbutter. In der mechanischen Structur ist sie eben, wie wir gesehen haben, der Naturbutter beinahe gleich, und es ist dieser Umstand hauptsächlich, welcher sie der Naturbutter im Geschmack so nahe bringt.

In Bezug auf den Nährwerth und die sanitäre Beurtheilung der Margarine im Vergleich zur Naturbutter, sowie manche andere Einzelheiten muss hier auf die einschlägige Litteratur verwiesen werden (7).

Die Mittel zu ihrer Unterscheidung von der Naturbutter sind bereits in dem Artikel Butter, Bd. II, pag. 372, angegeben und ist dem nur hinzuzufügen, dass in neuerer Zeit auch noch durch von Hübl das Jodadditionsvermögen (8) und von Alexander Müller die Bestimmung des Brechungsexponenten (9) zur Unterscheidung der beiden Produkte benutzt worden ist. Ferner sind hier neuere Untersuchungen von R. Wollny über die Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode (10) und im Anschluss daran die Bestrebungen des milchwirtschaftlichen Vereins zur gemeinschaftlichen Feststellung der besten Butterprüfungsmethode und ihrer Grundzahlen zu erwähnen (11). Wollny.

Mekonsäure.*) Die Mekonsäure ist ein Derivat des Pyrons oder Pyrokomans, $C_5H_4O_2 = CO\begin{smallmatrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{smallmatrix}O$, und zwar eine Oxydicarbonsäure, $C_5HO_2\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix}$, desselben.

---

*) 1) Ost, Journ. pr. Chem. 29, pag. 63. 2) Haitinger u. Lieben, Wien. Monatsh. 5, pag. 363. 3) Robiquet, Ann. 5, pag. 82 u. ff. 4) Ihlée, Ann. 188, pag. 30. 5) Ost, Journ. pr. Chem. 19, pag. 181 u. ff. 6) Odernheimer, Ber. 17, pag. 2087. 7) Stenhouse, Ann. 49, pag. 18. 8) Brown, Ann. 84, pag. 31. 9) Ders., Ann. 92, pag. 321. 10) Ost, Journ. pr. Chem. 27, pag. 272. 11) Ders., Journ. pr. Chem. 29, pag. 57 u. ff. 12) Haitinger u. Lieben,

Bei der trockenen Destillation zerfällt sie unter Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. Kohlensäure in Komensäure (Oxypyroncarbonsäure) und Pyromekonsäure (Oxypyron).

$$\underset{\text{Mekonsäure}}{C_5HO_2\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix}} = \underset{\text{Komensäure.}}{C_5H_2O_2\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}} + CO_2$$

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_5H_2O_2\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}} = \underset{\text{Pyromekonsäure.}}{C_5H_3O_2(OH)} + CO_2$$

Wird die Komensäure mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entstehen gleichzeitig Mono- und Dichlorkomansäure, welche durch Jodwasserstoff in Komansäure (Pyroncarbonsäure) umgewandelt werden.

$$\underset{\text{Monochlorkomansäure}}{C_5H_2O_2ClCOOH} + 2H = \underset{\text{Komansäure.}}{C_5H_3O_2\cdot COOH} + HCl$$

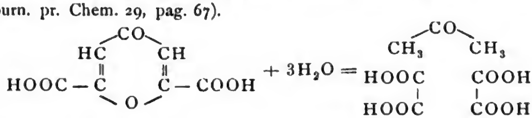
Die Komansäure entsteht auch aus der Chelidonsäure (Pyrondicarbonsäure), welche bei vorsichtiger Destillation 1 Mol. Kohlensäure verliert.

$$\underset{\text{Chelidonsäure}}{C_5H_2O_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}} = \underset{\text{Komansäure.}}{C_5H_3O_2COOH} + CO_2$$

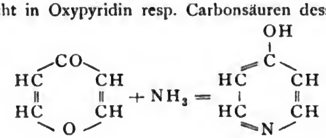
Die Komansäure geht beim Erhitzen leicht in Pyron über.

$$\underset{\text{Komansäure}}{C_5H_3O_2COOH} = \underset{\text{Pyron.}}{C_5H_4O_2} + CO_2$$

Eine Formel für das Pyron ist zuerst von HAITINGER und LIEBEN (W. Mon. 5, pag. 339) aufgestellt worden. Dieselbe stützt sich hauptsächlich auf die Zersetzung, welche die Chelidonsäure (Pyrondicarbonsäure) beim Kochen mit Alkalien erleidet. Sie zerfällt dabei glatt in 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Aceton (vergl. Ost. Journ. pr. Chem. 29, pag. 67).

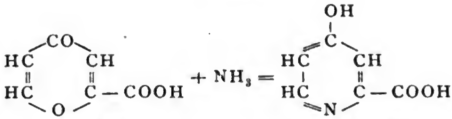


Das Pyron und seine Derivate stehen in naher Beziehung zu dem Pyridin. Das Pyron selbst und die meisten seiner Abkömmlinge gehen beim Behandeln mit Ammoniak leicht in Oxypyridin resp. Carbonsäuren desselben über, z. B.



Pyron Oxypyridin.

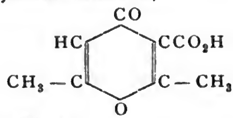
Wien. Mon. 6, pag. 279 u. ff. 13) HOW, Ann. 80, pag. 65 u. ff. 14) REIBSTEIN, Journ. pr. Chem. 24, pag. 276 u. ff. 15) KORFF, Ann. 138, pag. 195. 16) OST, Journ. pr. Chem. 27, pag. 257 u. ff. 17) MENNEL, Journ. pr. Chem. 32, pag. 176. 18) Ders., Journ. pr. Chem. 26, pag. 449 u. ff. 19) HOW, Ann. 83, pag. 354—356. 20) PROBST, Ann. 29, pag. 116. 21) LERCH, Ann. 57, pag. 273. 22) HAITINGER u. LIEBEN, Monatsh. 5, pag. 339 u. ff. 23) LERCH, W. Mon. 5, pag. 367 u. ff. 24) WILDE, Ann. 127, pag. 164. 25) GEREGORY, Ann. 24, pag. 43. 26) HOW, Ann. 83, pag. 350. 27) BURGHARDT, Jahrb. 1874, pag. 619. 28) KORFF, Ann. 138, pag. 191. 29) BERTHELOT, Ber. 18, pag. 503 (R.). 30) HOW, Jahrb. 1855, pag. 498. 31) ODERNHEIMER, Ber. 17, pag. 2081. 32) HILSEBEIN, Journ. pr. Chem. 32, pag. 129 u. ff. 33) OSTWALD, Journ. pr. Chem. 32, pag. 368.



Komansäure Oxy-α-Picolinsäure.

Vergl. Artikel »Pyridin«.

Im Folgenden soll das Pyron und die davon ableitbaren Verbindungen beschrieben werden. Die auch hierher gehörige Dehydracetsäure, welche wahrscheinlich eine Dimethylpyroncarbonsäure ist,



findet sich schon Band I, pag. 24.

Pyron, Pyrokoman, $C_5H_4O_2 = CO\!<\!\begin{smallmatrix}CH = CH\\ CH = CH\end{smallmatrix}\!>\!O$. Dasselbe entsteht durch trockne Destillation von Komansäure, $C_5H_3O_2COOH$ (1), oder Chelidonsäure, $C_5H_2O_2(COOH)_2$ (2), welche dabei 1 resp. 2 Mol. Kohlensäure abspalten. Es ist ein neutraler, in Wasser leicht löslicher Körper, welcher bei 32° schmilzt und bei 210—215° siedet. Beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak geht es in Oxypyridin (s. Pyridin) über, welches bei 148° schmilzt.

Pyromekonsäure, Oxypyron, $C_5H_3O_2(OH)$. Dieselbe entsteht bei der Destillation von Mekonsäure (3). Das Destillat wird zur Ueberführung (5) kleiner Mengen von gleichzeitig gebildeter Komensäure in Pyromekonsäure nochmals destillirt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Grosse, farblose Prismen, welche bei 117° (5) schmelzen. Siedet bei 225° (5) (uncorr.), bei 227—128° (4) (im. D.). Schon bei 100° sublimirbar. Die Säure ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich, ebenso in Chloroform, ziemlich schwer in Aether. Die wässrige Lösung färbt Lakmus weinroth und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Beim Behandeln mit rauchender oder beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Blausäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien wird Kohlensäure und Ameisensäure gebildet. Die Säure verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (6). Die Pyromekonsäure bildet neutrale und saure Salze (5), von denen die letzteren einen grossen Theil der Säure an Aether abgeben. Die Salze sind sehr unbeständig, färben sich am Lichte, werden bei 100° braun, und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Die Säure verbindet sich auch mit Mineralsäuren.

Ammoniumsalz (5) entsteht beim Mischen der alkoholischen Lösungen von Ammoniak und Pyromekonsäure als weisser Niederschlag. Verliert schon beim Stehen an der Luft das meiste Ammoniak.

Kaliumsalz (4, 5), $C_5H_3O_2OK$. Lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Natriumsalz (5), $C_5H_3O_2ONa + C_5H_3O_2OH$. Krystallinischer Niederschlag.

Bariumsalze (4, 5), $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 3H_2O$. Gelblich gefärbte Krystallbüschel. $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 2C_5H_3O_2 \cdot OH$. Kleine, gelbliche Prismen.

Calciumsalze (5), $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca + H_2O$. Weisse Nadeln. $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca + 2C_5H_3O_2OH$. Farblose Prismen.

Strontiumsalz (4), $(C_5H_3O_2)_2O_2Sr + H_2O$, ist bei 20° in 73·7 Thln. Wasser löslich.

Bleisalz (4), $(C_5H_3O_2)_2O_2Pb$. Krystallinisches Pulver.

Eisensalz (7), $(C_5H_3O_2)_3O_3Fe$. Scharlachrothe Krystalle.

Kupfersalz (5), $(C_5H_3O_2)_2O_2Cu$. Grüne Nadeln.

Salzsäure-Pyromekonsäure (5), $C_5H_3O_2OH \cdot HCl$. Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt in weissen Nadeln. In Aether unlöslich.

Schwefelsäure-Pyromekonsäure (5), $C_5H_3O_2 \cdot OH \cdot SO_4H_2$. Nadeln. $(C_5H_3O_2OH)_2 SO_4H_2$. Prismen.

Acetylpyromekonsäure (5), $C_5H_3O_2OCOCH_3$. Durch Kochen von Pyromekonsäure mit Acetylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 91° schmelzenden Prismen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Brompyromekonsäure (8), $C_5H_2BrO_2OH$. Kleine, in Wasser wenig lösliche Prismen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt.

Jodpyromekonsäure, $C_5H_2JO_2OH$, entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf die wässrige Lösung der Säure und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher in heissem. Nicht flüchtig. Färbt sich mit Eisenchlorid purpurroth.

Bariumsalz, $(C_5H_2JO_2)_2O_2Ba + H_2O$. Feine Krystalle.

Nitropyromekonsäure (5), $C_5H_2(NO_2)O_2 \cdot OH$. Dieselbe entsteht durch Zusatz von 1—1½ Thln. Salpetersäurehydrat zu einer Lösung von 2 Thln. Pyromekonsäure und 6 Thln. Eisessig. Sie wird auch durch anhaltendes Zuleiten von salpetriger Säure zu einer Aetherlösung der Pyromekonsäure gebildet. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, durch kochendes wird sie zersetzt. In kaltem Alkohol ist sie wenig, leichter in heissem löslich, wird jedoch bei längerem Kochen zersetzt. Löslich in Aceton und heissem Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutroth. Bildet keine Aether.

Natriumsalz, $C_5H_2(NO_2)O_2ONa$. Goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. Explodirt beim Erhitzen heftig.

Kaliumsalz. Goldgelbe Nadeln.

Silbersalz, $C_5H_2(NO_2)O_2OAg$. Orangegelbe Krystallwärzchen, welche unlöslich in Wasser sind.

Amidopyromekonsäure (5), $C_5H_2(NH_2)O_2OH$, entsteht durch Reduction von Nitropyromekonsäure mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, farblosen Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, welche auf Zusatz von mehr Chlorid grün, dann blutroth wird. Reducirt Silberlösung in der Kälte.

Salzsaures Salz, $C_5H_2(NH_2)O_2OH \cdot HCl + H_2O$. Grosse, farblose, rhombische Säulen, in Wasser sehr leicht löslich. Luftbeständig.

Nitrosodipyromekonsäure (5), $C_5H_2(NO)O_2OH \cdot C_5H_3O_2OH$.

Zur Darstellung leitet man unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure in absoluten Aether, giebt eine kleine Menge fein gepulverter Pyromekonsäure hinzu, schüttelt um und giesst vom Ungelösten ab.

Citronengelbe Krystalle, welche sehr unbeständig sind.

In reinem Zustande geruchlos, nehmen sie bald den Geruch nach Blausäure an. Bei mehrmonatlichem Aufbewahren (10) in geschlossenem Gefässe wandelt sich die Säure in eine isomere Verbindung, $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$ um, welche in feinen Nadeln krystallisirt und bei 100° wasserfrei wird. Schwer löslich in heissem Wasser und ziemlich beständig. Beim Kochen mit Wasser entsteht aus der Nitrosodipyromekonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure Blausäure, salpetriger Säure etc., eine Doppelverbindung von Trioxypyridin (Oxypyromekazonsäure) mit Pyromekonsäure, $C_5H_5NO_3 \cdot C_5H_4O_3$.

Komansäure, Pyroncarbonsäure, $C_5H_3O_2 \cdot COOH = CO\begin{matrix} \diagup CH{=}C \cdot COOH \\ \diagdown CH{=}CH \end{matrix} \!\!> O$.

Die Säure entsteht neben Pyron beim Erhitzen der Chelidonsäure (12) im Vacuum auf 220—230° und durch Kochen von Mono- oder Dichlorkomansäure (11) mit wässriger Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) am Rückflusskühler. Die Säure krystallisirt in schiefwinkeligen Prismen, welche bei 240° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyron. Beim Kochen mit Kalihydrat wird sie in Aceton, Oxalsäure und Ameisensäure gespalten (12):

$$C_5H_3O_2COOH + 3H_2O = CH_3COCH_3 + (COOH)_2 + HCOOH.$$

Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht β-Oxypicolinsäure (11), $C_5H_3N{<}^{COOH}_{OH}$.

Bariumsalz, $(C_6H_3O_4)_2Ba$. Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Barium dargestellt, krystallisirt mit 1 resp. 3 Mol. Wasser. Leicht löslich.

Silbersalz, $C_6H_3O_4Ag$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther, $C_5H_3O_2CO_2C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure (11) und durch Erhitzen von Monäthylchelidonsäure (12) auf 225°. Farblose, bei 102° (corr.) resp. 103° schmelzende Prismen. In Aether ziemlich löslich. Sublimirt unter geringer Zersetzung.

Chlorkomansäure (11), $C_5H_2ClO_2COOH$, entsteht neben Dichlorkomansäure beim Erhitzen von Komensäure mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid gemischt mit Phosphoroxychlorid und Behandlung des Produkts mit Wasser. Krystallisirt in schwer löslichen, bei 247° schmelzenden Nadeln.

Dichlorkomansäure (11), $C_5HCl_2O_2COOH$, krystallisirt aus Alkohol in voluminösen, bei 217° schmelzende Nadeln.

Komensäure, Oxypyroncarbonsäure, $C_5H_2O_2{<}^{COOH}_{OH}$ (3). Die Säure entsteht beim Kochen von Mekonsäure, $C_5HO_2{<}^{(COOH)_2}_{OH}$, mit Wasser oder Salzsäure oder beim Erhitzen derselben auf 200—220°, in beiden Fällen unter Abgabe von Kohlensäure.

Zur Darstellung (13, 14) wird mekonsaures Calcium mit concentrirter Salzsäure gekocht, die ausgeschiedene Säure unter Zusatz von Ammoniak (Ueberschuss zu vermeiden) mit Wasser gekocht, bis alles gelöst ist, filtrirt und das beim Erkalten sich abscheidende, schwer lösliche Ammoniumsalz mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Dasselbe liefert beim Behandeln mit Salzsäure die Komensäure.

Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver (14), welches in mehr als 16 Thln. siedenden Wassers löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist. Die Lösung röthet Eisenoxydsalze. Beim Erhitzen über 260° zerfällt sie in Kohlensäure und Pyromekonsäure. Durch Salpetersäure wird sie zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomensäure (15), $C_6H_8O_5$. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (14), welche bei 127° siedet, wird unter Abscheidung von Jod Oxalsäure gebildet. Beim Kochen von Komensäure mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid entsteht Dichlorkomansäurechlorid (11); beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 280—290° wird Hexachloräthan und Perchlormekylen (16), C_5Cl_8, gebildet. Durch Einwirkung von Ammmoniak wird die Komensäure in Dioxypicolinsäure (Komenaminsäure) übergeführt. Durch Aethylamin (17) und Anilin entsteht Aethyl- resp. Phenylkomenaminsäure.

Salze. Die Komensäure liefert saure und neutrale Salze (13). Die sauren Salze der alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die neutralen sind unlöslich.

Ammoniumsalz, $C_6H_3O_5 \cdot NH_4 + H_2O$. Quadratische Prismen. In heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Alkohol fällt aus der kalt gesättigten Lösung das Salz $C_6H_3O_5NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Kaliumsalz, $C_6H_3O_5K$. Kurze, quadratische Nadeln.

Natriumsalz, $C_6H_3O_5Na$. Lange, durchsichtige Prismen.

Bariumsalz, $C_6H_2O_5Ba + 6H_2O$. Mikroskopische Prismen, in heissem Wasser unlöslich. $(C_6H_3O_5)_2Ba + 6\frac{1}{2}H_2O$. Durchsichtige, rhombische Krystalle.

Calciumsalz, $C_6H_2O_5Ca + H_2O$ (bei 121°). Krystallinisch. Es existiren auch Salze mit $3\frac{1}{2}$ resp. $6\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. $(C_6H_3O_5)_2Ca + 7H_2O$. Kleine Rhomben.

Magnesiumsalz, $C_6H_2O_5Mg + 5\frac{1}{2}H_2O$. Krystallkörner, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. $(C_6H_3O_5)_2Mg + 8H_2O$. Kleine Rhomben.

Blei-, Silber- und Kupfersalz sind weisse, gelbe resp. grüne Niederschläge.

Komensäureäthyläther (13, 14), $C_5H_2O_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OH\end{cases}$. Derselbe entsteht durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 1 Thl. Komensäure und $3\frac{1}{2}$ Thln. absolutem Alkohol. Er krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Nadeln, aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmilzt bei 126·5° und ist sublimirbar. Er wird durch Eisenoxydsalze tiefroth gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser und in Berührung mit Alkalien wird er zerlegt. Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die Lösung in absolutem Alkohol entsteht ein Ammoniumsalz, $C_5H_2O_2(ONH_4)COOC_2H_5$, welches in gelben, seideglänzenden Büscheln krystallisirt.

Acetylkomensäureäthyläther (14), $C_5H_2O_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OCOCH_3\end{cases}$. Lange, bei 104° schmelzende Nadeln.

Aethylkomensäure, $C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\OC_2H_5\end{cases}$ (18), entsteht beim Schmelzen von Aethylmekonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Lange, weisse Nadeln, welche bei 239—240° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leicht in heissem und in Alkohol löslich. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° unter Abspaltung von Chloräthyl zersetzt. Die Salze sind meist löslich in Wasser.

Silbersalz, $C_5H_2O_2\begin{cases}COOAg\\OC_2H_5\end{cases}$, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt in weissen Nadeln.

Chlorkomensäure (13), $C_5HClO_2\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von saurem komensaurem oder mekonsaurem (19) Ammoniak. Vierseitige Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol. Giebt mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Färbung. Zweibasische Säure, deren neutrale Salze im Allgemeinen unlöslich in Wasser sind.

Bromkomensäure, $C_5HBrO_2\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + 1\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Auflösen von Komensäure (13) oder Mekonsäure (19) in Bromwasser. Sie krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Krystallen. In Alkohol und Wasser weniger leicht löslich als die Chlorverbindung. Beim Kochen mit Barytwasser oder mit Salzsäure entsteht Oxykomensäure (14).

Silbersalz (18), $C_5HBrO_2\begin{cases}CO_2Ag\\OH\end{cases} + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Aethyläther (18), $C_5HBrO_2\begin{cases}CO_2C_2H_5\\OH\end{cases}$, entsteht beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl und durch Behandlung von Bromoxykomensäureäther mit schwefliger Säure. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 140—141° schmelzenden Nadeln. Er ist in heissem Wasser löslich. Die Lösung wird mit Eisenchlorid tiefroth.

Bromoxylbromkomensäure (18), $C_5HBrO_2\begin{cases}COOH\\OBr\end{cases} + 3H_2O$.

Zur Darstellung werden 10 Grm. Mekonsäure in 80 Grm. Wasser suspendirt und allmählich 19 Grm. Brom eingetragen. Aus der absoluten Lösung setzt sich die Verbindung sogleich rein ab. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf Bromkomensäure.

Gelbe, rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in

Chloroform, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung wird sehr leicht zersetzt. Die Lösung wird durch Eisenchlorid erst nach längerem Stehen, in Folge der Bildung von Bromkomensäure, roth gefärbt. Beim Erhitzen entsteht unter Abgabe von Brom und Wasser Bromkomensäure. Schweflige Säure bewirkt diese Umwandlung quantitativ. Durch Zink oder Zinn und Salzsäure entsteht ebenfalls Bromkomensäure.

Aethyläther (18), $C_5HBrO_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown OBr\end{matrix}$, entsteht durch Eintragen von 18 Grm. Brom in ein Gemisch von 10 Grm. Mekonsäureäther und 80 Grm. Wasser. Kleine, gelbliche Täfelchen. Leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether, aus welchem er umkrystallisirt werden kann. Zerfällt schon beim Stehen über Schwefelsäure. Die Ueberführung in Bromkomensäureäther wurde schon erwähnt.

Nitrokomensäureäthyläther (14), $C_5H(NO_2)O_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Der Aether entsteht durch Behandlung von Komensäureäthyläther mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Komensäureäther, welcher in wasserfreiem Aether suspendirt ist. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 147° schmelzen. In heissem Wasser und in Aether ziemlich leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung roth.

Kaliumsalz und Natriumsalz, $C_8H_6NO_7Na$, krystallisiren in gelben Nadeln. In Wasser schwer löslich. Natriumsalz explodirt beim Erhitzen heftig.

Bariumsalz, $(C_8H_6NO_7)_2Ba$. In Wasser unlöslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Silbersalz, feine, orangegelbe Nadeln, welche schon in der Kälte unter Abscheidung von Silber zersetzt werden.

Amidokomensäure (14), $C_5H(NH_2)O_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O$, bildet sich bei der Reduction von Nitrokomensäureäther mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, seideglänzenden Nädelchen. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol schwer, nicht löslich in Aether. Die Lösung wird mit Eisenchlorid indigblau, dann bei Zusatz von mehr Chlorid roth, endlich farblos.

Salzsaures Salz, $C_6H_5NO_5 \cdot HCl + 3H_2O$. Weisse, glimmerartige Schuppen.

Oxykomensäure (14), $C_5HO_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}$. Dieselbe entsteht beim Kochen von Bromkomensäure mit Barytwasser oder besser mit Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Nadeln, welche 1 oder 3 Mol. Wasser enthalten. Sie verliert an der Luft rasch 2 Mol. Wasser. Leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Die Lösung wird mit Eisenchlorid erst blau, dann roth gefärbt. Beim Erhitzen mit starkem Ammoniak auf 150—160° entsteht Trioxypicolinsäure, $C_5HN(OH)_3COOH$. Die Oxykomensäure besitzt drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb gefärbt.

Ammoniumsalz, $C_5HO_2\begin{matrix}\diagup COONH_4\\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}$. Kleine, weisse Nadeln, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

Kaliumsalz, $C_5HO_2\begin{matrix}\diagup COOK\\ \diagdown (OK)_2\end{matrix}$. Gelbes Salz, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Bariumsalz, $\left(C_5HO_2\begin{matrix}\diagup COO\\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}\right)_2 Ba + 2H_2O$. Dicke, in Wasser unlösliche Prismen. $\left(C_5HO_2\begin{matrix}\diagup CO_2\\ \diagdown O_2\end{matrix}\right)_2 Ba_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Aethyläther, $C_5HO_2\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5\\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}$. Kleine, bei 204° schmelzende Prismen.

Diacetyloxykomensäureäthyläther (14), $C_5HO_2\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown (OCOCH_3)_2\end{matrix}$. Durch Erhitzen des Aethers mit Acetanhydrid auf 150° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 75° schmelzenden Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Perchlormekylen (16), C_5Cl_8. Dasselbe entsteht neben Hexachloräthan durch Erhitzen von Komensäure mit Phosphorpentachlorid auf 280—290°:

$$2C_5H_2O_2\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown OH\end{matrix} + 15PCl_5 = 2C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 10POCl_3 + 5PCl_3 + 8HCl.$$

Krystallisirt aus Alkohol in compacten, schiefwinkeligen Prismen, welche bei 39° schmelzen. Unlöslich in Wasser, in Alkohol leicht löslich. Der Geruch erinnert an Kampher. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beginnt bei 270° unter Abgabe von Chlor zu sieden.

Chelidonsäure, Pyrondicarbonsäure,

$$C_5H_2O_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} + 1\tfrac{1}{2}H_2O = CO\begin{matrix}\diagup CH=C-COOH \\ \qquad\quad >O \\ \diagdown CH=C-COOH\end{matrix} + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Die Säure findet sich neben Aepfelsäure und Citronensäure in allen Theilen von *Chelidonium majus* (20), besonders zur Zeit der Blüthe (21).

Zur Darstellung (22) wird der ausgepresste Saft der Pflanze durch Aufkochen mit Eiweiss und Coliren geklärt, mit Salpetersäure (6—8 Grm. spec. Gew. = 1·3 für 1 Kilo Saft) angesäuert und mit Bleinitrat versetzt. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit der 10fachen Menge Wasser angerührt, mit Calciumsulfhydrat zersetzt, sogleich filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, mit Thierkohle gekocht uud eingedampft. Das auskrystallisirende Calciumsalz (wenn gelb gefärbt, nochmals unter Zusatz von Salzsäure und Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt) wird in kochendem, salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, und das Silbersalz mit Salzsäure zerlegt. Nach einer anderen Methode wird zuerst das Bleisalz dargestellt, dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure in das Calciumsalz übergeführt und mit überschüssiger Salzsäure die Chelidonsäure abgeschieden.

Die Säure krystallisirt in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Aus siedenden Lösungen abgeschieden, enthält sie 1 Mol. Wasser. 1 Thl. wasserfreie Säure löst sich in 166 Thln. Wasser bei 8°; in 26 Thln. bei 100°; in 709 Thln. Alkohol (75%) bei 22°. Beim Erhitzen auf 240° geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyron (22), $C_5H_4O_2$, über; beim Erhitzen auf 220—230° im luftverdünnten Raume entsteht ausser Pyron, Komansäure (12), $C_5H_3O_2COOH$. Durch Erwärmen von Chelidonsäure mit Wasser und Brom (24) entstehen Oxalsäure, Bromoform und Pentabromaceton. Durch Einwirkung von kalten Alkalien geht sie zunächst unter Aufnahme von Wasser in Xanthochelidonsäure (22, 23) über; beim Kochen mit starken Alkalien (22) wird sie in 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Oxalsäure gespalten. Durch Einwirkung von Ammoniak wird die Chelidonsäure in Oxypyridindicarbonsäure (22, 23), $C_5H_3ON(COOH)_2$, übergeführt. Beim Erhitzen (21) mit Jodwasserstoff auf 210° entsteht Pimelinsäure, $C_5H_{10}(COOH)_2$, Schmp. 102—105°).

Salze. Die Chelidonsäure liefert neutrale und saure Salze. Die früher beschriebenen gelben Salze der Chelidonsäure mit drei At. Metall sind als xanthochelidonsaure Salze anzusehen.

Ammoniumsalz, $C_7H_2O_6(NH_4)_2 + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln.

Natriumsalz, $C_7H_2O_6Na_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. $C_7H_3O_6Na + 2H_2O$. Feine Nadeln. Aus heisser Salzsäure scheidet sich ein Salz, $C_7H_3O_6Na \cdot C_7H_4O_6 + 2\tfrac{1}{2}H_2O$, ab.

Bariumsalz, $C_7H_2O_6Ba + H_2O$. Weisses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver. $C_7H_2O_6Ba \cdot C_7H_4O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln.

Calciumsalz, $C_7H_2O_6Ca + 3H_2O$. Weisse Krystallnadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig, nicht löslich in Alkohol. Findet sich im Kraut von *Chelidonium majus*. $(C_7H_2O_6)_2Ca + (C_7H_4O_6)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Bleisalz, $C_7H_2O_6Pb + H_2O$. Glänzende, in Wasser unlösliche Schuppen oder Nadeln.

Silbersalz, $C_7H_2O_6Ag_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden Nadeln. In Alkohol unlöslich. $C_7H_3O_6Ag + H_2O$. Weisse Nadeln.

Monäthyläther (22, 23), $C_5H_2O_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{COOH}$, entsteht neben dem Diäthyläther durch Einleiten von Salzsäure in die in absolutem Alkohol suspendirte Säure. Krystallisirt in Nadeln, deren Schmp. zu 223—224° (22) und 182—184° (23) angegeben wird. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Bildet Salze. **Silbersalz** (23), $C_5H_2O_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2Ag}$, krystallisirt in rhombischen Prismen.

Diäthyläther (22, 23), $C_5H_2O_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$. Schwach gelbe, trikline Prismen, welche bei 62·7° schmelzen. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Mit alkoholischem Ammoniak entstehf eine krystallinische Fällung, voraussichtlich das Amid der Chelidonsäure.

Hydrochelidonsäure (22),

$$C_7H_{10}O_5 = \begin{array}{l} COOH\cdot CH - O \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - COOH \end{array}.$$

Die Säure entsteht durch Reduction von Chelidonsäure mit Zink und verdünnter Essigsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, zu Aggregaten vereinigten Blättchen, welche bei 142° schmelzen. Destillirt bei höherem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, schwer löslich in Benzol. Durch übermangansaures Kalium wird die Säure zu Oxalsäure, Bernsteinsäure und wahrscheinlich Kohlensäure oxydirt. Durch Erhitzen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200—210° entsteht die bei 103° schmelzende Pimelinsäure.

Calciumsalz, $C_7H_8O_5Ca + H_2O$. Durch Behandlung der Säure mit Aetzkalk oder mit kohlensaurem Kalk dargestellt, bildet undeutlich krystallinische Krusten.

Silbersalz, $C_7H_8O_5Ag_2$. Gelatinöser Niederschlag.

Zinksalz, $C_7H_8O_5Zn + 2H_2O$. Kleine Täfelchen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem unter Abscheidung von basischem Salz löslich.

Xanthochelidonsäure, Chelihydronsäure (22, 23), $C_7H_6O_7 = CO{<}^{CH=C(OH)COOH}_{CH=C(OH)COOH}$. Durch Einwirkung von starken Basen auf Chelidonsäure in der Kälte entstehen die gelb gefärbten Salze dieser Säure. Die Säure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kaliumcalciumsalz dargestellt werden kann, ist eine gelbe, amorphe Masse, welche äusserst leicht wieder in Chelidonsäure übergeht. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, und giebt mit Basen gelbe Niederschläge. Die Säure ist vierbasisch. Die neutralen Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Oxalsäure.

Kaliumsalz, $C_7H_5O_7K$ (22). Hellgelb gefärbtes Krystallpulver. Leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

Calciumsalz (23), $C_7H_2O_7Ca_2$, aus dem Kaliumcalciumsalz durch Neutralisation mit concentrirter Essigsäure dargestellt, ist ein citronengelber Niederschlag.

Kaliumcalciumsalz (22, 23), $C_7H_2O_7ca_3\cdot K + 2H_2O$. Das Calciumsalz verwandelt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in eine gelbe, in Wasser lösliche Gallerte, welche durch wiederholtes Neutralisiren mit Essigsäure, Fällen mit Alkohol ein Salz obiger Zusammensetzung liefert. Hellgelbes Pulver.

Bleisalz (22), $C_7H_2O_7Pb_2 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Bariumcalciumsalz (23), $C_7H_2O_7BaCa$, und Bleicalciumsalz (23), $2(C_7H_2O_7)pb_5 \cdot ca_3 + 6H_2O$, sind gelbe Niederschläge.

Silbersalz (23), $C_7H_3O_7Ag_3 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag, welcher durch Fällung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber entsteht. Geht beim Kochen der Flüssigkeit in $C_7H_2O_7Ag_4$ über, welches chokoladebraun ist.

Calciumsilbersalz (23), $C_7H_3O_7Ag_2ca + 2H_2O$. Gelber Niederschlag. $C_7H_2O_7Ag_3ca$. Chokoladebrauner Niederschlag.

Hydroxanthochelidonsäure (22), $C_7H_{12}O_7$. Das Natriumsalz entsteht durch Reduction der Xanthochelidonsäure mit Natriumamalgam. Die Säure, aus dem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, ist ein farbloser Syrup. Salze sind amorph. Beim Erhitzen von hydroxanthochelidonsaurem Natrium mit Jodwasserstoff auf 200° entsteht Pimelinsäure, $C_5H_{10}(COOH)_2$ (Schmp. 103°).

Mekonsäure, Oxypyrondicarbonsäure, $C_5HO_2\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix} + 3H_2O$. Die Mekonsäure findet sich im Opium und wurde darin von Sertürner entdeckt.

Zur Darstellung (18, 25, 26) wird Opium wiederholt mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und eingedampft. Das hierbei abgeschiedene mekonsaure Calcium wird mit 20 Thln. Wasser und 3 Thln. Salzsäure behandelt, die freie Säure in Ammoniak gelöst, das Ammoniumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und endlich mit Salzsäure zerlegt.

Die Säure krystallisirt in weissen, rhombischen (27) Blättchen oder Tafeln, welche bei 100° wasserfrei werden. Wenig löslich in kaltem, löslich in 4 Thln. siedendem Wasser; in Alkohol reichlich, in absolutem Aether wenig löslich. Das elektrische Leitungsvermögen (33) ist von Ostwald bestimmt. Beim Kochen mit Wasser wird bereits unter Bildung von Komensäure, $C_5H_2O_2\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$, Kohlensäure abgespalten. Noch leichter erfolgt die Bildung derselben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Erhitzen. In letzterem Falle wird zunächst Komensäure und dann unter nochmaliger Abspaltung von Kohlensäure Pyromekonsäure, $C_5H_3O_2OH$, gebildet. Die wässrige Lösung der Mekonsäure wird mit Eisenchlorid blutroth gefärbt; die Färbung wird durch Oxalsäure und Phosphorsäure zerstört. Von Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt. Beim Kochen von Mekonsäure mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure bildet sich Kohlensäure, Oxalsäure und Cyansilber. Durch siedende concentrirte Kalilauge wird sie vollständig unter Bildung von Oxalsäure, Kohlensäure und humusähnlichen Substanzen zerstört. Durch Kochen mit Ammoniak wird Dioxypicolinsäure (Komenaminsäure) gebildet. Natriumamalgam erzeugt Hydromekonsäure (28).

Salze (26). Die Mekonsäure ist eine zweibasische Oxysäure, wofür auch ihre Neutralisationswärme (29) spricht.

Ammoniumsalz, $C_5HO_2(OH)(CO_2NH_4)_2 + xH_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. $C_7H_3O_7NH_4 + H_2O$. Feine Nadeln.

Kaliumsalz, $C_7H_2O_7K_2$. Seidegländzende Nadeln. $C_7H_3O_7K$. Schwerer löslich als das vorige.

Bleisalz, $(C_7H_2O_7)_3Pb_3 + 2H_2O$. In Wasser unlöslich.

Silbersalz, $C_5HO_2(OAg)(CO_2Ag)_2$. Gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. $C_7H_2O_7Ag_2$. Weisser Niederschlag.

Mekonsäuremonäthyläther (18, 26), $C_5HO_2(OH)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$.

Zur Darstellung leitet man in bei 120° entwässerte Mekonsäure, welche mit der doppelten Menge absoluten Alkohols übergossen ist, unter Erwärmen trockene Salzsäure, bis eine krystallinische Ausscheidung des Monäthyläthers erfolgt. Derselbe wird nach dem Erkalten durch Pressen und Stehen über Aetzkalk möglichst rasch von Salzsäure befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Unter gewissen Verhältnissen entsteht auch Komensäureäther.

Grosse, farblose Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Färbt sich mit Eisenchlorid roth. Das Silbersalz, $C_9H_7O_7Ag + H_2O$, krystallisirt in weissen Nadeln.

Mekonsäurediäthyläther (18, 26), $C_5HO_2(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5} + \frac{1}{2}H_2O$. Entsteht leicht durch längeres Einleiten von Salzsäure in Mekonsäure, welche in der doppelten Menge Alkohols suspendirt ist. Krystallisirt ohne Krystallwasser in Blättchen, mit Krystallwasser in Nadeln. Schmilzt bei 111·5°. Färbt sich mit Eisenchlorid roth.

Mekonsäuretriäthyläther (18), $C_5HO_2\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, aus mekonsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, farblosen Prismen, welche bei 61° schmelzen. In Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt. Wird der Aether zwei Tage mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, so entsteht

Aethylmekonsäure (18), $C_5HO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(COOH)_2}{OC_2H_5} + H_2O$, welche aus Wasser in kleinen, weissen Prismen krystallisirt. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Bleisalz, $C_5HO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(COO)_2Pb}{OC_2H_5} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Weisse, seideglänzende Nadeln.

Mekonaminsäure (18), $C_5HO_2(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH_2}{COOH} + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den Monoäthyläther. Bräunlich gefärbte, harte, warzenförmige Aggregate.

Ammoniumsalz, $C_5HO_2\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\\ONH_4\end{matrix}$. Gelblich gefärbte, kleine Nadeln. Es wird beim Eindampfen unter Bildung von mekonsaurem Ammonium zersetzt.

Mekondiaminsäure (30), $C_5HO_2(OH)(CONH_2)_2$, aus Mekonsäurediäthyläther und Ammoniak dargestellt, ist ein grauweisses Pulver.

Isonitrosomekonsäure (31), $C_4H\begin{matrix}(COOH)_2\\OOH\\CNOH\end{matrix} + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine alkoholische Lösung der Mekonsäure. Krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen Nadeln. In Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform schwer, in Ligroin nicht löslich. Zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen 190°. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten.

Natriumsalz, $C_7H_3O_7NNa_2$. Durch Neutralisiren der Säure mit Natronlauge dargestellt, ist krystallinisch. Unlöslich in Alkohol. Ueberschüssige Natronlauge bildet ein grünes Salz.

Bariumsalz, $C_7H_3O_7NBa + 10H_2O$. Gelblich weisse Krystallnadeln.

Calciumsalz, $C_7H_4O_7NCa + 2H_2O$. Weisse Krystallnädelchen. In Wasser schwer löslich. $C_7H_3O_7NCa + 4H_2O$. Gelbliche Krystallblättchen.

Silbersalz, $C_7H_3O_7NAg_2 + H_2O$. Weisser Niederschlag.

Chlormekensäure (32), $C_5ClO\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix} + H_2O$.

Zu ihrer Darstellung wird 1 Mol. bei 120° entwässerte Mekonsäure (80 Grm.) mit 5 Mol. Phosphorpentachlorid (417 Grm.) unter Zusatz von Phosphoroxychlorid (250 Grm.) am Rückflusskühler erhitzt, nach Beendigung der Reaction das Phosphorpentachlorid abdestillirt und der

Rückstand allmählich in kleinen Antheilen in Eiswasser eingetragen, die Lösung wird mehrfach mit Aether ausgezogen, der nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Syrup über Schwefelsäure gestellt, die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle vom Flüssigen getrennt, gepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, schiefwinkeligen Prismen, welche bei 165° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Durch Einwirkung von Ammoniak entstehen Mekenblau und Mekenroth. Durch Jodwasserstoff wird sie in Oxyamylendicarbonsäure übergeführt.

Bariumsalz, $C_5ClO(OH)\begin{cases}COOH\\COOBa\frac{1}{2}\end{cases}$. Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. $[C_5ClO_2(COO)_2]_2Ba_3$. Gelbliches, in Wasser unlösliches Krystallpulver.

Aethyläther, $C_5ClO(OH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}$. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 148° schmelzenden Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid erst schmutzig grün, dann roth gefärbt. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Acetyläthyläther, $C_5ClO\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\\OCOCH_3\end{matrix}$. Durch Erhitzen des vorigen mit Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, bei 70° schmelzenden Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser Essigsäure ab.

Pyrochlormekensäure (32), $C_5H_2ClO\cdot OH + H_2O$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen der Chlormekensäure auf 240°. Krystallisirt aus Alkohol in zolllangen, schwach gelben, schiefwinkeligen Prismen von eigenthümlichem Geruch. Schmilzt bei 174°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün.

Calciumsalz, $(C_5H_2ClO)_2O_2Ca$. Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, durchsichtigen Nadeln.

Hydrochlormekensäure (32), $C_5H_2ClO\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die saure, wässrige Lösung der Chlormekensäure. Krystallisirt in monoklinen Prismen, welche unter partieller Zersetzung bei 145° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser schwerer löslich als die Chlormekensäure. Die Lösung wird mit Eisenchlorid hellgrün.

A. Weddige.

Mellithsäure und Derivate.*) Ausser der Mellithsäure (der Benzolhexacarbonsäure) und ihren näheren Derivaten sollen hier auch diejenigen Benzol-

*) 1) Werner, Bergmänn. Journ. (1789) 1, pag. 380, 395. 2) Abich, Crell's Chem. Ann. 2. pag. 3. 3) Lampadius, ebend. pag. 10. 4) Vauquelin, Ann. de Chimie 36, pag. 203 (1799). 5) Klaproth, Beitr. z. chem. Kenntniss der Mineralkörper 3, pag. 114; Scherer's Journ. d. Chem. 3, pag. 461 (1799). 6) Hünefeldt, Schweigg. Journ. 49, pag. 215 (1827). 7) Wöhler, Pogg. Ann. 7, pag. 325. 8) Liebig u. Wöhler, ebend. 18, pag. 161. 9) Pelouze u. Liebig, Ann. 19, pag. 252. 10) Wöhler, Ann. 37, pag. 263. 11) Schwarz, Ann. 66, pag. 46. 12) Erdmann u. Marchand, Journ. prakt. Chem. 43, pag. 129; Ann. 68, pag. 327. 13) Erdmann, Ann. 80, pag. 281. 14) Karmrodt, Ann. 81, pag. 164. 15) Baeyer, Ann. Suppl. 7, pag. 1. 16) Ders., Ann. 166, pag. 325. 17) Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 626. 18) Fr. Schulze, Ber. 1871, pag. 802, 806. 19) Bartoli u. Papasogli, Ber. 1881, pag. 2241. 20) Poppe, Beitr. z. Kenntniss der Mellithsäure, Inaug.-Dissert., Freiburg 1877; vergl. Ber. 1877, pag. 559. 21) H. Müller, Kekulé's Lehrb. d. organ. Chem. 2, pag. 404. 22) Baeyer, Ber. 1871, pag. 273. 23) Bunge, Chem. Centralbl. 1881, pag. 104. 24) G. Rose, Pogg. Ann. 7, pag. 335. 25) Kenngott, Jahresber. 1849, pag. 781. 26) Dauber, Pogg.

carbonsäuren besprochen werden, welche zuerst aus der Mellithsäure gewonnen worden sind, nämlich die drei Benzoltetracarbonsäuren: Pyromellithsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure, und zwei Benzoltricarbonsäuren: Trimellithsäure und Hemimellithsäure.

Ueber die dritte Tricarbonsäure des Benzols, die Trimesinsäure, s. unter Mesitylen.

Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. Das normale Aluminiumsalz dieser Säure, $C_6(CO_2)_6Al_2 + 18H_2O$, ist das als Honigstein oder Mellith bezeichnete, seltene Mineral, welches namentlich in Braunkohlenlagern vorkommt, zuerst bei Artern in Thüringen aufgefunden, 1789 von WERNER als eigenartig erkannt und nach seiner meistens honiggelben Farbe benannt wurde (1). Nachdem schon ABICH (2), LAMPADIUS (3) und VAUQUELIN (4) die Zusammensetzung des Honigsteins zu ermitteln versucht hatten und ersterer Benzoesäure gefunden zu haben glaubte, entdeckte KLAPROTH 1799 darin die Mellithsäure (5), welche übrigens im reinen Zustande erst 1826 von WÖHLER (7) dargestellt wurde.

Ueber sonstiges Vorkommen der Mellithsäure in der Natur liegt nur eine einzige, nicht weiter bestätigte Angabe vor, nach welcher aus dem Bernstein durch Salzsäure neben Bernsteinsäure auoh Mellithsäure ausgezogeen werden soll (6).

Nach KLAPROTH beschäftigten sich zunächst namentlich WÖHLER (7, 8, 10), SCHWARZ (11), ERDMANN (12, 13) und KARMRODT (14) mit der Untersuchung der Mellithsäure und ihrer Derivate. LIEBIG und WÖHLER (8) gelangten 1830 durch die Analyse des Silbersalzes für die anhydrisch gedachte Säure zu der Formel C_4O_3. Von PELOUZE und LIEBIG (9) wurde zuerst die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $C_4H_2O_4 (= C_4O_3 + H_2O)$ ausgedrückt, welche WÖHLER (10) durch die Analyse der freien Säure bestätigte. Mehrfach wurde ein naher Zusammenhang der Mellithsäure mit der Bernsteinsäure vermuthet und ihre künstliche Darstellung aus der letzteren versucht (8, 10, 11). Erst BAEYER (15, 16) zeigte 1870, dass die Formel der Mellithsäure zu $C_{12}H_6O_{12}$ verdreifacht werden müsse und erkannte diese Säure als die Hexacarbonsäure des Benzols: $C_6(CO_2H)_6$.

Dieser Constitution entsprechend entsteht die Mellithsäure durch Oxydation des Hexamethylbenzols, wenn man dieses anhaltend in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt (17). Sie bildet sich ferner aus reinem Kohlenstoff (im Chlorstrom ausgeglühter Holzkohle, gereinigtem Graphit u. s. w.) bei langem Kochen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (18), entsteht auch durch Oxydation der aus Graphit, Retortenkohle oder gut leitender Holzkohle bestehenden Anode bei der Elektrolyse von Wasser oder verdünnter Natronlauge mittelst sehr starker Ströme (19).

Darstellung. Fein gepulverter Honigstein wird anhaltend mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak erwärmt, schliesslich der Ueberschuss des letzteren durch Kochen entfernt, die dadurch sauer gewordene Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, die Thonerde abfiltrirt und

Ann. 94, pag. 410. 27) KOKSCHAROW, Jahresber. 1860, pag. 796. 28) JENZSCH, Jahrb. Mineral. 1862, pag. 194. 29) WÖHLER, Ann. 30, pag. 1. 30) KRAUT, Journ. prakt. Chem. 87, pag. 64. 31) KRAUT u. BUSSE, Ann. 177, pag. 273. 32) LIMPRICHT u. SCHEIBLER, LIMPRICHT's Lehrb., pag. 1095. 33) MÜLLER, KEKULÉ's Lehrb. 2, pag. 405. 34) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 2516. 35) TÖHL, Ber. 1888, pag. 904. 36) GERHARDT, Traité 3, pag. 838. 37) GRABOWSKI, Ber. 1871, pag. 725. 38) Ders., Ber. 1873, pag. 1065. 39) KRINOS, Ber. 1877, pag. 1491. 40) BAEYER, Ber. 1869, pag. 94. 41) BERTHELOT, Compt. rend. 101, pag. 685. 42) MENSCHUTKIN, Ann. phys. chim. (5) 30, pag. 81. 43) SCHREDER, Ann. 172, pag. 93. 44) HAMMERSCHLAG, Ber. 1878, pag. 82. 45) AHRENS, Ber. 1886, pag. 1634. 46) RÉE, Ann. 233, pag. 216. 47) BARTH u. SCHREDER, Ber. 1879, pag. 1255. 48) JACOBSEN u. MEYER, Ber. 1883, pag. 190.

das mellithsaure Ammoniak zur Krystallisation gebracht (10). Zweckmässiger stellt man das Ammoniaksalz durch Digeriren des grob gepulverten Minerals mit Ammoniakflüssigkeit dar (20). Ist die Lösung des Ammoniaksalzes stark gefärbt, so verdampft man zur Trockne und erhitzt des Rückstand einige Stunden auf 120—130°, worauf Wasser farbloses saures Ammoniaksalz auszieht (20). Um aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten mellithsauren Ammoniak die freie Säure abzuscheiden, kann man seine Lösung mit essigsaurem Blei fällen und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegen (10, 20) oder zweckmässiger (da der Bleiniederschlag leicht ammoniakhaltig ausfällt) (12), die Ammoniaksalzlösung in überschüssige siedende Silbernitratlösung eingiessen und den Niederschlag durch Salzsäure zersetzen (10, 11), oder das Ammoniaksalz mit Barytlösung kochen und das Bariumsalz mit Schwefelsäure behandeln (12) oder endlich, da Mellithsäure von Chlor nicht angegriffen wird, einfach in die heisse Lösung des Ammoniaksalze Chlor einleiten (21).

Feine, seideglänzende Nadeln von stark saurem Geschmack, sehr leicht in Wasser, leicht auch in Alkohol löslich. Die Säure verliert bei 200° nicht an Gewicht. In höherer Temperatur schmilzt sie und zerfällt in Wasser, Kohlensäure und Pyromellithsäure-Anhydrid (13, 15). Sie ist sehr beständig. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie selbst in der Hitze nicht angegriffen; erst bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie Pyromellithsäure-Anhydrid (13). Auch Chlor und Brom greifen sie nicht an. Natriumamalgam erzeugt leicht Hydromellithsäure (15), während Jodwasserstoffsäure bei 100° nicht einwirkt.

Beim Glühen mit Natronkalk wird die Mellithsäure in Kohlensäure und Benzol gespalten (15). Erhitzt man sie mit Glycerin bis nahe zur Verkohlung, so entsteht in grosser Menge Trimesinsäure (16). Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird das Mellithsäurehexachlorid, $C_6(COCl)_6$, erhalten (15, 20). Bei der Elektrolyse von wässeriger Mellithsäurelösung entstehen nur Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure neben sehr wenig Kohlenoxyd (23).

Die Mellithsäure ist eine starke, sechsbasische Säure. Ihre concentrirte Lösung macht in der Hitze aus Metallchloriden Salzsäure frei, bis zur Bildung saurer mellithsaurer Salze (20).

Ueber ihre Neutralisationswärme s. (41), über die Anfangsgeschwindigkeit bei Bildung ihrer Ester s. (42).

Salze, $C_{12}O_{12}(NH_4)_6 + 9H_2O$ (7, 11, 12, vergl. 5, 10). Grosse Krystalle des rhombischen Systems, die an der Luft verwittern. Mitunter erhält man besonders leicht verwitternde Krystalle (mit grösserem Wassergehalt?) (vergl. 9), welche ebenfalls dem rhombischen System angehören, aber andere Winkel zeigen (24). Das Ammoniaksalz verliert schon beim Kochen seiner Lösung Ammoniak, indem es in leichter lösliches saures Salz übergeht (10). Beim Erhitzen des trockenen Salzes entstehen Paramid und Euchronsäure (10). — $C_{12}O_{12}H_2(NH_4)_4 + 12H_2O$ (20). — $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2 + 4H_2O$ (12). Rhombisch. — $C_{12}O_{12}K_6 + 9H_2O$ (12). Verwitternde, rhombische Krystalle, isomorph mit dem Ammoniaksalz. — $C_{12}O_{12}H_2K_4 + 9H_2O$ (12). — $C_{12}O_{12}H_3K_3 + 6H_2O$ (10). Grosse, vierseitige Prismen. — $C_{12}O_{12}H_3K_3 + NO_3K + 3H_2O$ (10, vergl. 7). — Dieses schwer lösliche Doppelsalz entsteht durch Fällung des neutralen mellithsauren Kaliums mit Salpetersäure. Es krystallisirt in unsymmetrischen, sechsseitigen Prismen. — $C_{12}H_{12}Na_6 + 18H_2O$. Grosse Krystalle (12). Aus concentrirter Lösung mit $12H_2O$ in flachen, dünnen Nadeln (12, vergl. 7). — $C_{12}O_{12}H_2Na_4 + 12H_2O$ (20). — $C_{12}O_{12}Ba_3 + 3H_2O$ (11). — Wird als zunächst gallertartige Fällung erhalten, die bald zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt und nach dem Trocknen eine silberglänzende, blätterige Masse bildet. — Auch das Calciumsalz (7) und Strontiumsalz sind krystallinische Niederschläge. — $C_{12}O_{12}Mg_3 + 18H_2O$ und $21H_2O$ (14). — $C_{12}O_{12}(NH_4)_2Mg_2 + 15H_2O$ (20). — Glasglänzende Prismen, selbst in heissem Wasser schwer löslich. — $C_{12}O_{12}K_2Mg_2 + 12H_2O$. Grosse, prismatische Krystalle (20). — $C_{12}O_{12}Zn_3 + 15H_2O$ (14). — Krystallpulver, aus rechtwinkligen Prismen bestehend. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser,

weniger in Wasser von 55—60°. Alkohol fällt ein Salz mit nur $9H_2O$. — $C_{12}O_{12}Al_2 + 18H_2O$. Kommt in der Natur, mit Spuren von Eisen verunreinigt, als Honigstein vor. Künstlich erhalten durch Verdunsten einer Lösung von Mellithsäure und salpetersaurer Thonerde (10). In Wasser ganz unlösliche Krystalle (25—28). — $C_{12}O_{12}Mn_3 + 18H_2O$ (14). In kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr schwer löslich. Wird beim Erhitzen der Lösung als weisses, mikrokrystallinisches Pulver gefällt. — $C_{12}O_{12}Fe_3 \cdot 3FeO + 9H_2O$ (14). Schwefelsaures Eisenoxydul giebt mit mellithsaurem Ammoniak einen grünlich weissen Niederschlag, der beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Kochen entsteht dann dieses basische Salz als citronengelber, nach dem Trocknen hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{12}O_{12}Co_3 + 18H_2O$ (14). — $C_{12}O_{12}Ni_3 + 24H_2O$ (14). — $C_{12}O_{12}Pb_3$ (7, 12). Weisser, voluminöser, wasserhaltiger Niederschlag, der sich allmählich in ein schweres, körniges Pulver verwandelt. — $C_{12}O_{12}Cu_3 + 12H_2O$ (11, 12). Entsteht durch Fällung der freien Säure mit essigsaurem Kupfer in Siedhitze als anfangs flockiger, dann krystallinischer, blauer Niederschlag. — $C_{12}O_{12}H_2Cu_2 + 12H_2O$ (12). (vergl. 7, 9). Wird durch kalte Fällung aus der freien Säure und essigsaurem Kupfer erhalten. Durchsichtige, dunkelblaue Krystalle, in welche sich die zunächst entstehende, hellblaue Gallerte erst allmählich umsetzt. — $C_{12}O_{12}(NH_4)_2Cu_2 + 12H_2O$ (?) (12). — Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten. — $C_{12}O_{12}Hg_3 + 6H_2O$ (bei 100° getrocknet) (14). Weisser Niederschlag. — $C_{12}O_{12}(Hg_2)_3 + 6H_2O$ (bei 100° getrocknet (14). Weisser, feinkörniger Niederschlag. — $C_{12}O_{12}Ag_6$ (7, 9, 11, 12). Aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silber entstehender, klein krystallinischer Niederschlag, der nur dann frei von Ammoniak erhalten wird, wenn man die Lösung des mellithsauren Ammoniaks in die überschüssige, siedende Silberlösung eintröpfelt (11). Lichtbeständig (9). Zersetzt sich noch nicht bei 200° (11). Im Wasserstoffstrom geht er schon bei 100° in Silberoxydulsalz über (29). — Silber-Kaliumsalz (7). — Das Palladiumsalz ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisirt $C_{12}O_{12}Pd_3 \cdot 12NH_3 + 6H_2O$ in farblosen, rhombischen Prismen (14). —

Melithsaures Anilin (14) isi in Blättchen krystallisirbar. — Mellithsaures Strychnin, Chinin, Cinchonin, Morphin (14) s. bei den Alkaloiden.

Ester. Mellithsäureester sind durch Einwirkung der Alkyljodide auf das Silbersalz gewonnen (30, 31), vergl. 32, 33). Durch Destillation der Säure mit Alkoholen und Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben lassen sie sich nicht darstellen (11, 20).

Methylester, $C_{12}O_{12}(CH_3)_6$ (30, 20). Blätterige Krystalle. Schmp. 187° (31).

Aethylester, $C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$. Rautenförmige Krystalle. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und durch Wasser unverändert fällbar (30). Schmp. 72·5—73° (31).

Isoamylester, $C_{12}O_{12}(C_5H_{11})_6$. Nicht erstarrendes Oel (30).

Triäthylmellithsäure entsteht, wenn Mellithsäure, der etwas Schwefelsäure anhängt, anhaltend mit absolutem Alkohol gekocht wird (12) vergl. (7).

Ihr Bariumsalz, $[C_{12}O_{12}(C_2H_5)_3]_2Ba_3$, ist gummiartig (12).

Mellithsäurechlorid, $C_{12}O_6Cl_6$. Wird durch Erhitzen von Mellithsäure mit Phosphorpentachlorid gewonnen (15, 20). Krystallisirt aus Aether oder Benzol in harten, glasglänzenden Prismen, schmilzt bei 190° und sublimirt in Blättchen bei etwa 240°. Es ist luftbeständig. Durch Kochen mit Wasser wird es in Mellithsäure und Salzsäure zerlegt.

Ein Oxychlorid, $C_{12}O_8Cl_2 = C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!O\right)_2(COCl)_2$, wurde auf demselben Wege bei Anwendung von weniger Phosphorchlorid als sehr schwer flüchtige, zähe, amorphe, in Aether lösliche Masse erhalten (20).

Paramid, $C_{12}H_3N_3O_6$ (10, 11), $= C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!NH\right)_3$ (15). Entsteht neben euchronsaurem Ammoniak, wenn man mellithsaures Ammoniak auf 150—160° erhitzt, solange noch Ammoniak entweicht: $C_6(CO_2 \cdot NH_4)_6 = C_{12}H_3N_3O_6 + 3NH_3 + 6H_2O$. Das entstandene blassgelbe Pulver wird mit kaltem Wasser ausgezogen,

wobei nur das euchronsaure Ammoniak sich löst. Das Paramid ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, völlig geruch- und geschmackloses Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung. An der Luft wird das Paramid, anscheinend durch Einwirkung von Ammoniak, allmählich gelblich. Bei 200° verändert es sich noch nicht; bei stärkerem Erhitzen verkohlt es, entwickelt Cyanammonium und liefert ein zum Theil blaugrünes, zum Theil aus sehr bitteren, gelben Nadeln bestehendes Sublimat. Durch tagelanges Kochen mit Wasser, schnell durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, wird es in euchronsaures und weiter in saures mellithsaures Ammoniak übergeführt (10). In kalter Kalilauge löst es sich zunächst unverändert, geht damit aber allmählich schon in der Kälte in Euchronsäure und Mellithsäure über (10). Aus der Lösung in Ammoniak soll Salzsäure eine eigenthümliche Säure, die Paramidsäure, $C_{12}H_5N_3O_7 = C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_2(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ (?), fällen (11). (Vielleicht nur saures euchronsaures Ammoniak?)

$C_{12}O_6N_3(NH_3Ag)_3$. Entsteht durch Fällung einer ammoniakalischen Paramidlösung mit salpetersaurem Silber als voluminöser, nach dem Trocknen gelblicher Niederschlag (10).

Euchronsäure, $C_{12}H_4N_2O_8 + H_2O$ (10, 11) $= C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_2\cdot(CO_2H)_2 + H_2O$ (15). Ihr Ammoniaksalz bildet sich neben dem Paramid beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°, entsteht auch durch Einwirkung von Wasser auf Paramid (10).

Darstellung. Das durch Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks erhaltene Gemenge wird wiederholt mit Wasser von 30—40° digerirt und die jedesmal abfiltrirte Flüssigkeit sofort in mässig starke Salzsäure eintropfen gelassen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure oder Salpetersäure befreit man die Säure von einem Ammoniakgehalt (11).

Sehr schwer lösliche, vierseitige Prismen von stark saurer Reaction, in der Wärme verwitternd, bei 200° wasserfrei. Erst über 280° schmilzt die Säure unter Zersetzung, indem sich Cyanammonium und ein grünes, bitteres Sublimat bilden. Durch Erhitzen mit Wasser auf 200° wird sie in saures mellithsaures Ammoniak übergeführt (10). Wird blankes Zink in Euchronsäurelösung getaucht, so bedeckt es sich mit einer fest haftenden, tiefblauen Schicht von Euchron (10). Ebenso entsteht dieser intensiv blaue Körper, wenn man die Euchronsäure mit Eisenoxydulsalz und einem Alkali (10) oder mit Zinkstaub und Alkalien behandelt. (Empfindliche Reaction zur Erkennung der Euchronsäure und indirekt der Mellithsäure). Bei der Elektrolyse einer Euchronsäurelösung scheidet sich an der negativen Platinelektrode ebenfalls Euchron ab (11).

Salze, $C_{12}H_2N_2O_8(NH_4)_2$ (10). — $C_{12}H_2N_2O_8Ba$ (11). Blassgelber Niederschlag. — $C_{12}H_2N_2O_8Pb + 4H_2O$ (10, 11). Krystallinischer, gelber Niederschlag. — $C_{12}N_2O_8Ag_4 + H_2O$ (10). Wird aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber durch freie Euchronsäure als schwefelgelbes, schweres Pulver gefällt. Unlöslich in Ammoniak.

Euchron. Dieser blaue Körper (s. unter Euchronsäure) lässt sich von dem Zinkblech, auf welches er sich niedergeschlagen hat, durch Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure ablösen. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur bildet er eine fast schwarze Masse, die schon in gelinder Wärme an der Luft augenblicklich durch Uebergang in Euchronsäure weiss wird. Alkalien lösen das Euchron mit schön purpurrother Farbe, die beim Schütteln mit Luft sofort verschwindet (10, 11).

Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$ (15). Entsteht durch Addition von sechs Wasserstoffatomen aus der Mellithsäure, wenn diese, zweckmässig als Ammoniak-

salz, in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird. Wenn schliesslich selbst in der Wärme keine Einwirkung mehr stattfindet, neutralisirt man die verdünnte Lösung mit Essigsäure, fällt mit essigsaurem Blei und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat hinterlässt die Säure beim Verdampfen als einen Syrup, der allmählich zu undeutlichen, traubenzuckerähnlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Die Lösung ist stark sauer. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung bräunt und schliesslich unter Entweichen gelber Dämpfe viel Kohle hinterlässt. Die Säure wird von Oxydationsmitteln nur sehr träge angegriffen, auch durch Salpeterschwefelsäure kaum verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verwandelt sie sich in die isomere Isohydromellithsäure. Dieselbe Umwandlung erleidet sie auch bei langem Aufbewahren (15). Erhitzt man die Hydromellithsäure mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich schon in gelinder Wärme Kohlensäure und schweflige Säure. Setzt man das Erhitzen vorsichtig fort, bis schliesslich selbst nahe unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure keine Gasentwicklung mehr stattfindet, so enthält die Flüssigkeit Prehnitsäure, Mellophansäure, Trimesinsäure und Prehnomalsäure, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_4$ (15, 16).

Die Hydromellithsäure ist eine starke, sechsbasische Säure. Ihre Alkalisalze und das Ammoniaksalz sind amorph und sehr leicht löslich. Die Lösung der freien Säure wird durch essigsaures Calcium nur in der Hitze gefällt. In ähnlicher Weise liefert auch essigsaures Mangan nur in der Hitze einen beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag. Sonstige Fällungsreactionen s. (15). — $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$ (bei 150° getrocknet). Amorpher Niederschlag. — $C_{12}H_6O_{12}Ag_6$. Wird durch salpetersaures Silber nicht aus der freien Säure, wohl aber aus dem Ammoniaksalz als amorpher Niederschlag gefällt (15).

Der Aethylester, welcher beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure entsteht, ist ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel, welches sich beim Erhitzen zersetzt (15).

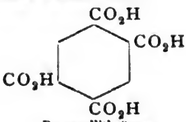
Isohydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$ (15). Umwandlungsprodukt der isomeren Hydromellithsaure. Man erhitzt letztere mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure einige Stunden auf 180°, worauf schon beim Erkalten ein grosser Theil der entstandenen Isohydromellithsäure herauskrystallisirt. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in ziemlich grossen, harten, dicken, vierseitigen Prismen von schwach saurem Geschmack, ohne Krystallwasser. Durch Salzsäure wird die Säure aus ihrer wässrigen Lösung gefällt, während die Hydromellithsäure selbst in starker Salzsäure leicht löslich ist. Die Isohydromellithsäure schmilzt nur unter Zersetzung. Sie ist gegen starke Säuren äusserst beständig, wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300°, sowie durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Durch übermangansaures Kalium wird sie nur sehr langsam zerstört, Chromsäuremischung aber wirkt heftig ein, indem Essigsäure und anscheinend etwas Trimesinsäure entsteht. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen dieselben vier Säuren, wie aus der Hydromellithsäure (15, 16).

Salze (15). Das Ammoniaksalz giebt beim Eindampfen einen Syrup, der allmählich wawellitartig krystallisirt. — Mit essigsaurem Barium giebt die Säure eine flockige Fällung, die in wenig Essigsäure löslich ist und beim Erhitzen wieder ausgeschieden wird. — Essigsaures Mangan fällt nur in der Hitze. — Das Bleisalz, $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$, ist ein in Wasser fast unlöslicher und selbst in warmer verdünnter Essigsäure sehr schwer löslicher Niederschlag. — Das Silbersalz bildet einen weissen, feinkörnigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt.

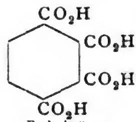
Methylester, $C_{12}H_6O_{12}(CH_3)_6$ (15). Bei 125° schmelzende Nadeln.

Benzoltetracarbonsäuren, $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. Von diesen Säuren wurde zuerst die Pyromellithsäure 1851 von ERDMANN (13) durch Erhitzen der Mellithsäure dargestellt. BAEYER (15) erkannte sie 1870 als eine Benzoltetracarbonsäure und gewann die beiden andern Benzoltetracarbonsäuren — Prehnitsäure und Mellophansäure (16) durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure.

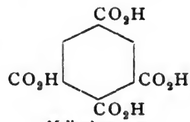
Die Stellung der Carboxyle in diesen drei Tetracarbonsäuren wurde 1884 dadurch ermittelt, dass JACOBSEN (34) das Durol zu Pyromellithsäure und das Isodurol zu Mellophansäure oxydirte. Später ist dann auch die Prehnitsäure durch Oxydation des benachbarten Tetramethylbenzols gewonnen worden (35). Die Constitution der drei Benzoltetracarbonsäuren ist danach durch die folgenden Formeln auszudrücken:



Pyromellithsäure



Prehnitsäure



Mellophansäure.

Pyromellithsäure, $C_6H_2(\overset{1,\,2,\,4,\,5}{CO_2H})_4 + 2H_2O$. ERDMANN (13) stellte zuerst fest, dass das beim Erhitzen der Mellithsäure entstehende Sublimat nicht unveränderte Mellithsäure, sondern eine neue, von ihm als Pyromellithsäure bezeichnete Verbindung, $C_{10}H_2O_6$, sei. GERHARDT (36) deutete den Vorgang richtig, indem er diese Verbindung als das Anhydrid der eigentlichen Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$, auffasste und diese als vierbasisch erkannte. BAEYER (15) lehrte sie als eine Benzoltetracarbonsäure kennen, deren Anhydrid sich aus der Mellithsäure nach folgender Gleichung bildet: $C_6(CO_2H)_6 = 2CO_2 + 2H_2O + C_6H_2\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\right)_2$.

Darstellung. Mellithsaures Natrium wird in nicht zu grossen Mengen mit concentrirter Schwefelsäure allmählich soweit erhitzt, dass unter Entwicklung von Kohlensäure und schliesslich von schwefliger Säure Schwefelsäure und Pyromellithsäure-Anhydrid überdestilliren. Man erhitzt das Destillat mit Wasser und erhält beim Erkalten krystallisirte Pyromellithsäure, die dadurch völlig gereinigt wird, dass man sie in Natriumsalz überführt, dieses aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und durch Salzsäure oder Salpetersäure zerlegt. Ausbeute: 30 p. C. der angewandten Mellithsäure (13, 15).

Darstellung durch Oxydation von Durol: s. (34).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in triklinen Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° nur 1·42 Thle. der krystallwasserfreien Säure, in der Hitze viel mehr. In Alkohol ist die Säure leicht löslich (13). Sie verliert bei 100 bis 120° das Krystallwasser (13) und beginnt dann bei 264° zu schmelzen, geht aber hierbei in das erst bei 286° schmelzende Anhydrid über (15). Bei der Behandlung mit Natriumamalgam entstehen Hydropyromellithsäure und Isohydropyromellithsäure (15, 16).

Salze (13): Die Alkalisalze sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $C_{10}H_2O_8Ca_2 + 5H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und Chlorcalcium in der Kälte nur langsam, beim Erhitzen sogleich entstehender, krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_2O_8Pb_2 + H_2O$. Durch Fällen der freien Säure mit essigsaurem Blei erhalten. — $C_{10}H_2O_8Ag_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester, $C_{10}H_2O_8(CH_3)_4$ (16). Aus dem Silbersalz und Methyljodid dargestellt.

Schwer löslich selbst in siedendem Alkohol. Krystallisirt daraus in grossen Blättern, die bei 138° schmelzen. Unzersetzt destillirbar.

Aethylester, $C_{10}H_2O_8(C_2H_5)_4$ (15). Kurze, flache Nadeln. Schmp. 53°.

Pyromellithsäurechlorid, $C_6H_2(COCl)_4$ (15). Durch längeres Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid erhalten. Krystallinisch. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in reinem Aether. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich wieder in die Säure über.

Pyromellithsäure-Anyhdrid, $C_6H_2\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O\right)_2$ (15). Sublimirt in langen Nadeln, wenn Pyromellithsäure langsam erhitzt wird, oder destillirt als ein zu grossen Krystallen erstarrendes Oel, wenn man die Säure schnell und stärker erhitzt. Schmp. 286°. Löst sich in heissem Wasser leicht zu Pyromellithsäure.

Beim Erhitzen von Pyromellithsäure oder ihrem Anhydrid mit α-Naphtol entstehen je nach der Temperatur und den Mengenverhältnissen verschiedene, gefärbte Verbindungen, die von GRABOWSKI untersucht wurden (37, 38).

Hydropyromellithsäure, $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$ (15, 16). Wenn Pyromellithsäure einen bis zwei Monate lang, schliesslich in gelinder Wärme, mit Natriumamalgam behandelt wird, so bilden sich zwei isomere tetrahydrirte Säuren: die Hydro- und die Isohydropyromellithsäure.

Man neutralisirt mit Essigsäure, fällt mit essigsaurem Blei, zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und schüttelt das eingedampfte Filtrat nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterlässt letzterer einen farblosen Syrup, aus welchem allmählich die Isohydropyromellithsäure krystallisirt. Die nicht näher untersuchte Hydropyromellithsäure trocknet gummiartig ein.

Die Isohydropyromellithsäure, $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2O$, krystallisirt gut in Nadeln, welche bei 120° das Krystallwasser verlieren und oberhalb 200° unter Zersetzung und Bildung von Tetrahydrophtalsäure schmelzen (16). Wird die Isohydropyromellithsäure, resp. das Gemenge der beiden hydrirten Pyromellithsäuren, mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entstehen unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäure und Isophtalsäure (15).

Die freie Säure giebt mit Barytwasser nur in der Wärme sofort einen krystallinischen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt einen Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht löst.

Methylester, $C_{10}H_6O_8(CH_3)_4$ (16). Bei 156° schmelzende Nadeln.

Prehnitsäure, $C_6H_2(\overset{1,2,3,4}{CO_2H})_4 + 2H_2O$. Entsteht neben Mellophansäure, Trimesinsäure und Prehnomalsäure beim Erhitzen der Hydromellithsäure oder Isodromellithsäure mit der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure (16). Leicht wird reine Prehnitsäure durch Oxydation des Prehnitols gewonnen (35).

Darstellung. Das Gemenge der Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure wird langsam erhitzt, bis etwa die Hälfte der Schwefelsäure überdestillirt ist. Den erkalteten Rückstand verdünnt man mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, destillirt den Aether ab und nimmt den bräunlichen Rückstand mit wenig kaltem Wasser auf. Dabei bleibt ein Theil der Trimesinsäure ungelöst; der Rest muss durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser, bis die Masse sich schliesslich in diesem klar löst, abgeschieden werden. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak neutralisirt, mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das farblose Filtrat eingedampft. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit in einen Brei weisser Nadeln von Prehnomalsäure verwandelt

(namentlich wenn das Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure nicht weit genug getrieben wurde, um die Prehnomalsäure grösstentheils in Prehnitsäure überzuführen). Zur Gewinnung der Prehnitsäure wird die Mutterlauge von jenen Nadeln mit Chlorbarium versetzt und erhitzt. Der entstehende Niederschlag besteht aus prehnitsaurem und prehnomalsaurem Barium. Die davon getrennte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure vom Barium befreit, zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft, die wässrige Lösung des Rückstands wieder mit Chlorbarium gefällt und diese Reihenfolge von Operationen wiederholt, bis Chlorbarium in der salzsäurefreien Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr erzeugt. Die vereinigten Bariumniederschläge löst man in verdünnter Salzsäure, fällt mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat zur Trockne und schüttelt die wässrige Lösung des Rückstands wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus, bis dieser beim Verdunsten nicht mehr einen schwer löslichen Rückstand hinterlässt. Der Aether nimmt hierbei die darin viel leichter lösliche Prehnomalsäure auf. Aus der eingeengten wässrigen Flüssigkeit krystallisirt die Prehnitsäure, während die Mellophansäure (zugleich mit einigen nicht untersuchten Hydrosäuren) gelöst bleibt.

Um auch die Mellophansäure zu gewinnen, versetzt man die concentrirte Mutterlauge der Prehnitsäure mit Salzsäure, lässt einige Zeit stehen, trocknet das auskrystallisirte Säuregemenge und schmilzt es vorsichtig. Die geschmolzene und fein gepulverte Masse wird mit trockenem Aether ausgezogen, welcher die Hydrosäuren aufnimmt, während ein Anhydrid der Mellophansäure zurückbleibt. Letzteres löst man in wenig Wasser und fällt durch starke Salzsäure die Mellophansäure (16).

Die Prehnitsäure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in grossen aber undeutlich ausgebildeten, zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Aehnlichkeit mit dem Mineral Prehnit besitzen. Die Säure wird über 100° wasserfrei, beginnt dann bei 237° zu schmelzen und wird unter Anhydridbildung und Entwicklung von Wasserdampf bei 250° ganz flüssig. Sie ist leicht löslich in Wasser und wird dieser Lösung durch Aether nur langsam entzogen.

Salze, $C_{10}H_5O_8K + H_2O$ (35). Krystallisirt gut in strahligen Drusen. — $(C_{10}H_5O_8)_2Ba + 3H_2O$ (16). Entsteht allmählich nach Zusatz von Chlorbarium zu einer kalten Lösung der freien Säure als ein aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag. — $C_{10}H_4O_8Ba + H_2O$ (16). Wird aus freier Prehnitsäure durch Chlorbarium in der Hitze sofort in Nadeln gefällt. — $C_{10}H_2O_8Pb_2$ (16). Voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell absetzt. Unlöslich auch in warmer Essigsäure.

Methylester, $C_{10}H_2O_8(CH_3)_4$ (16). Aus prehnitsaurem und ebenso aus prehnomalsaurem Silber durch Methyljodid gewonnen. Krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln, die bei 104—108° schmelzen. Unzersetzt destillirbar.

Prehnitsäure-Anhydrid, $C_6H_2(CO_2H)_2 \cdot \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (16). Entsteht beim Erhitzen der Prehnitsäure. Destillirt unzersetzt als farbloses Oel, welches zu einer Krystallmasse erstarrt. Aus seiner concentrirten wässrigen Lösung wird durch Salzsäure Prehnitsäure gefallt.

Das zweite Anhydrid der Prehnitsäure ist nicht bekannt (16, vergl. 34).

Hydroprenitsäure, $C_{10}H_{10}O_8$? (16, vergl. 15), bildet sich leicht bei der Behandlung der Prehnitsäure mit Natriumamalgam. Ihre syrupdicke Lösung trocknet zu einer amorphen, gummiartigen Masse ein. Beim Erhitzen mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure entsteht Isophtalsäure neben etwas Prehnitsäure.

Mellophansäure, $C_6H_2(\overset{1,\,3,\,4,\,5}{CO_2H})_4$ (16), entsteht neben Prehnitsäure u. s. w. beim Erhitzen der Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Ueber die Darstellung auf diesem Wege s. unter Prehnitsäure. Leicht wird reine Mellophansäure durch Oydation des Isodurols gewonnen (34).

Sie krystaliisirt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung ohne Krysallwasser in Krusten, welche aus sehr kleinen, vierseitigen Prismen bestehen. Leicht lös-

lich in Wasser, durch starke Salzsäure aus dieser Lösung in kleinen Prismen fällbar. Die Säure beginnt bei etwa 220° zusammenzusintern und schmilzt bei 280° unter vollständigem Uebergang in ihr Anhydrid.

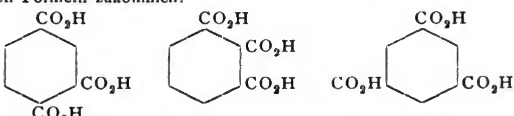
Die freie Säure wird selbst in sehr concentrirter Lösung durch Chlorbarium weder in der Kälte, noch in der Hitze gefällt. Barytwasser erzeugt einen voluminösen, in der Wärme krystallinisch werdenden Niederschlag. Mit essigsaurem Calcium giebt die Lösung der freien Säure in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erhitzen aber entsteht eine flockige Fällung, die in der Kälte wieder verschwindet. Ebenso wirkt Chlorcalcium auf die neutralen Salze der Mellophansäure, während es die freie Säure auch in der Hitze nicht fällt. — Essigsaures Blei giebt eine flockige, in Essigsäure unlösliche Fällung (16, 34).

Mellophansäure-Anhydrid, $C_6H_2(CO_2H)_2 \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!\!>\!O$, bildet sich beim Schmelzen der Mellophansäure (16). Krystallinisch. Schmp. 237–238° (34).

Hydromellophansäure, $C_{10}H_{10}O_8$? Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam auf Mellophansäure. Nicht in reinem Zustande bekannt, sondern nur gemengt mit Hydroprehnitsäure (16, vergl. 15). Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hemimellithsäure und Phtalsäureanhydrid.

Benzoltricarbonsäuren, $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$. Von den Tricarbonsäuren des Benzols wurde zuerst die Trimesinsäure als Oxydationsprodukt des Mesitylens bekannt. (Fittig 1866, s. unter Mesitylen.) Baeyer lehrte 1870 (15), die beiden Isomeren kennen. Er gewann die Trimellithsäure aus den Hydropyromellithsäuren und die Hemimellithsäure aus der Hydromellophansäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

Der Beweis, dass die Seitenketten im Mesitylen symmetrisch vertheilt seien, entschied zugleich über die analoge Constitution der Trimesinsäure. Die Trimellithsäure wurde dann 1878 von Krinos durch Oxydation des Pseudocumols gewonnen (39), und damit der Beweis geführt, dass die schon von Baeyer (40) ausgesprochene Vermuthung über die Constitution der Trimellithsäure und der Hemimellithsäure richtig war, dass nämlich den drei Benzoltricarbonsäuren die folgenden Formeln zukommen:



Trimellithsäure Hemimellithsäure Trimesinsäure.

Trimellithsäure, $C_6H_3(\overset{1,3,4}{CO_2H})_3$. Entsteht neben Pyromellithsäureanhydrid und Isophtalsäure beim Erhitzen der Hydropyromellithsäuren mit concentrirter Schwefelsäure (15). Wird durch Oxydation des Pseudocumols, resp. der Xylidinsäure, mittelst Kaliumpermanganat gewonnen (39). Bildet sich auch durch Oxydation mittelst Salpetersäure aus Colophonium (43), und aus der Alizarincarbonsäure (44). Aus der Amidoterephtalsäure wurde sie gewonnen durch Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure Lösung derselben, Eingiessen des Produkts in eine siedende Lösung von Cyankupferkalium und Verseifen der so erhaltenen Cyanterephtalsäure mit Kalilauge (45). β Sulfoterephthalsaures Kalium liefert Trimellithsäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natrium (46).

Darstellung. Das aus Pseudocumol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehende Säuregemenge wird, nachdem die Nitrosäuren durch Zinn- und Salzsäure entfernt sind, in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium weiter oxydirt (vergl. 39). — Darstellung aus Colophonium s. (43).

Die Trimellithsäure krystallisirt aus Wasser in zu Warzen oder warzigen Krusten vereinigten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether. Durch Salzsäure wird sie aus ihrer wässerigen Lösung gefällt (43). Sie schmilzt bei 216° (15), 219° (46), und lässt sich durch sehr vorsichtiges Erhitzen in farrnkrautähnlichen Gruppen sublimiren (44), während bei schnellerem Erhitzen zunächst Wasser entweicht und darauf das Anhydrid als farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel destillirt (15, 43). Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd giebt die Säure Kohlensäure, Benzol und etwas Diphenyl (47). Schon durch Kochen mit starker Kalilauge wird Kohlensäure abgespalten und Isophtalsäure gebildet (45).

Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt leicht in concentrisch vereinigten, leicht löslichen Nadeln (15). — $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 3H_2O$. Scheidet sich aus der mit Chlorbarium versetzten Ammoniaksalzlösung allmählich in Warzen ab, vollständiger beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser (15). Das letzte Molekül des Krystallwassers entweicht noch nicht bei 160° (43). $C_9H_3O_6Ag_3$ (15, 43), schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. —

Der Methylester wurde nur als schmierige, nicht krystallisirende Masse erhalten (16).

Trimellithsäure-Anhydrid, $C_6H_3(CO_2H)\cdot{}^{CO}_{CO}{>}O$ (16). Entseht beim Erhitzen der Trimellithsäure. Destillirt als Oel, welches krystallinisch erstarrt. Schmp. 157—158°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Geht beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wieder in Trimellithsäure über.

Sulfotrimellithsäure, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CO_2H})_3\cdot\overset{6}{SO_3H}$ (48). Wird neben Sulfamintrimellithsäure durch Oxydation der Sulfaminxylidinsäure mittelst übermangansaurem Kalium erhalten.

Wenn man die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach übersättigt, mit essigsaurem Blei fällt und den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so scheidet sich aus dem verdampften Filtrat ein saures Kaliumsalz, $C_9H_5SO_9K + 3H_2O = C_6H_2(CO_2H)_3\cdot SO_3K + 3H_2O$? in derben, kurzen, durchsichtigen Prismen ab.

Sulfamintrimellithsäure, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CO_2H})_3\cdot\overset{6}{SO_2}\cdot NH_2$ (48). Bleibt in der Mutterlauge des sauren sulfotrimellithsauren Kaliums gelöst. Krystallisirt aus syrupdicker Lösung allmählich als warzig krystallinische Masse.

Oxytrimellithsäure, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CO_2H})_3\cdot\overset{6}{OH} + 2H_2O$ (48). Entsteht bei gelindem Schmelzen der Sulfamintrimellithsäure oder des sulfotrimellithsauren Kaliums mit Kaliumhydroxyd. Schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch Aether lässt sich die Säure aus ihrer wässrigen Lösung ausschütteln. Beim Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung scheidet sie sich in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen ab, beim Erkalten der wässrigen Lösung in kleineren, sternförmig gruppirten Prismen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 240—245°. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung dunkel braunroth. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 230—240° wird die Säure in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure gespalten. Mit Kalk destillirt giebt sie Phenol.

$(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$. Kleine, derbe Prismen, welche, einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich sind.

Hemimellithsäure, $C_6H_3(\overset{1,2,3}{CO_2H})_3$. Wurde durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus dem anfänglich als »Hydroisopyromellithsäure« bezeichneten Gemenge von Hydroprenithsäure und Hydromellophansäure gewonnen (15), und zwar entsteht sie hierbei aus der letzteren Säure (16). Die Hemimellithsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in schönen, farblosen Nadeln ausgeschieden. Sie beginnt bei etwa 185° unter Zer-

setzung zu schmelzen und liefert bei weiterem Erhitzen ein Sublimat von Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid.

Salze (15), $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 5H_2O$. Durch Barytwasser aus der concentrirten Lösung der Säure in kurzen, dicken Nadeln fällbar. Verliert bei 160° nur 3 Mol. Wasser. — $C_9H_3O_6Ag_3$. Flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und dann körnig krystallinisch ausfällt. Verpufft bei schnellem Erhitzen. O. Jacobsen.

Mercaptane. Wird in den Alkoholen der fetten und aromatischen Reihe oder in den Phenolen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so entsteht eine Klasse von Schwefelverbindungen, welche allgemein als »Mercaptane« bezeichnet werden. Der Name wurde dem zuerst dargestellten Aethylmercaptan, C_2H_5SH, wegen der Leichtigkeit, Quecksilbersalze zu bilden, beigelegt *(corpus mercurio aptum)*. Die Verbindungen werden ausserdem Sulfhydrate und, wenn sie zur Klasse der Phenole gehören, Thiophenole genannt. Analog den Alkoholen und Phenolen existiren ein- oder mehratomige Mercaptane, z. B.

C_2H_5OH Aethylalkohol — C_2H_5SH Aethylmercaptan, Aethylsulfhydrat.

$C_2H_4<{OH \atop OH}$ Aethylenglycol — $C_2H_4<{OH \atop SH}$ Oxaethylmercaptan — $C_2H_4{SH \atop SH}$ Aethylenmercaptan, Aethylendisulfhydrat.

C_6H_5OH Phenol — C_6H_5SH Phenylmercaptan, Thiophenol.

$C_6H_4<{OH \atop OH}$ Oxyphenol — $C_6H_4<{OH \atop SH}$ Oxythiophenol — $C_6H_4<{SH \atop SH}$ Thioresorcin.

Monosulfhydrate, R'SH.

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Einwirkung von Schwefelphosphor auf Alkohole und Phenole.

$$\underset{\text{Alkohol}}{5C_2H_5OH} + P_2S_5 = P_2O_5 + \underset{\text{Aethylmercaptan.}}{5C_2H_5SH}$$

$$\underset{\text{Phenol}}{5C_6H_5OH} + P_2S_5 = P_2O_5 + \underset{\text{Thiophenol.}}{5C_6H_5SH}$$

Die Reaction ist keine glatte. Es entstehen neben den Mercaptanen Sulfide und Kohlenwasserstoffe.

2. Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Chloride der Sulfonsäuren. Es lassen sich sowohl Mercaptane der fetten, als auch der aromatischen Reihe auf diesem Wege gewinnen.

$$\underset{\text{Aethylsulfonsäurechlorid}}{C_2H_5SO_2Cl} + 6H = \underset{\text{Aethylmercaptan.}}{C_2H_5SH} + 2H_2O + HCl$$

$$\underset{\text{Benzolsulfonsäurechlorid}}{C_6H_5SO_2Cl} + 6H = \underset{\text{Thiophenol.}}{C_6H_5SH} + 2H_2O + HCl$$

Zur Darstellung von Mercaptanen der Fettreihe werden diese Chloride mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die aromatischen Sulfonchloride werden am vortheilhaftesten zuerst mit Hilfe von Wasser und Zinkstaub in die Zinksalze der Sulfinsäuren übergeführt:

$$\underset{\text{Benzolsulfonsäurechlorid}}{2C_6H_5SO_2Cl} + 2Zn = \underset{\text{benzolsulfinsaures Zink.}}{(C_6H_5SO_2)_2Zn} + ZnCl_2$$

Das rohe Zinksalz wird unter Abkühlung in ein Gemisch von Zink und Salzsäure eingetragen und so lange damit behandelt, bis sämmtliche Sulfinsäure in das Thiophenol umgewandelt ist.

$$\underset{\text{Benzolsulfinsäure}}{C_6H_5SO_2H} + 4H = \underset{\text{Thiophenol.}}{C_6H_5SH} + 2H_2O$$

Da sich ein Theil des gebildeten Thiophenols mit noch vorhandener Sulfinsäure in ein Disulfid umsetzt, so wird das Reactionsprodukt, zur Ueberführung des letzteren in Thiophenol, nochmals mit Zinkstaub erwärmt, dann mit Salzsäure versetzt und das Thiophenol mit Wasserdämpfen abdestillirt.

$$C_6H_5SO_2H + 3C_6H_5SH = 2\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!S_2 + 2H_2O$$

Benzolsulfinsäure Thiophenol Phenyldisulfid.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!S_2 + Zn = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5S}{C_6H_5S}\!\!>\!Zn$$

Phenyldisulfid Thiophenolzink.

3. Die den Alkoholen entsprechenden Mercaptane entstehen durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf die Halogenäther oder ätherschwefelsauren Salze dieser Alkohole. Als Nebenprodukte entstehen Sulfide.

$$C_2H_5SO_4K + KSH = C_2H_5SH + SO_4K_2$$

Aetherschwefelsaures Kalium Aethylmercaptan.

$$C_6H_5CH_2Cl + KSH = C_6H_5CH_2SH + KCl$$

Benzylchlorid Benzylsulfhydrat.

4. Die Thiophenole, resp. Derivate derselben lassen sich durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoverbindungen darstellen, z. B.

$$C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}\!\!>\!N + K_2S = 2N + C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{SK}{SO_3K}.$$

5. Thiophenole entstehen durch Erhitzen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefel und Aluminiumchlorid auf 75—80°; gleichzeitig werden Sulfide gebildet,

$$C_6H_6 + S = C_6H_5SH.$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Mercaptane. Die Mercaptane der Fettreihe sind unangenehm, durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als die entsprechenden Alkohole sieden. Die aromatischen Mercaptane sind meistens Flüssigkeiten, welche unzersetzt sieden; einige sind feste, krystallinische Körper. Der Wasserstoff kann leicht gegen Metalle, besonders Schwermetalle ausgetauscht werden. Die Salze der letzteren sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch starke Oxydationsmittel werden die Mercaptane in Sulfonsäuren umgewandelt.

Schwache Oxydationsmittel führen die Thiophenole in Thiosulfonsäureäther (Disulfoxyde) über.

Die Wasserstoffatome des Radikals der Mercaptane können substituirt werden. Von den Substitutionsprodukten sind diejenigen der aromatischen Mercaptane am besten untersucht. Dieselben entstehen durch Reduction von substituirten Sulfonsäurechloriden oder durch Einwirkung von Schwefelkalium resp. Schwefelammonium auf Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, in welchen das Halogen sich in der Seitenkette befindet oder in der Para- resp. Orthostellung neben einer Nitrogruppe im Kern vorkommt, z. B.

$$C_6H_4ClSO_2Cl + 6H = C_6H_4ClSH + HCl + 2H_2O$$

Chlorbenzolsulfonsäurechlorid Chlorthiophenol.

$$C_6H_4NO_2SO_2Cl + 12H = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH} + HCl + 4H_2O$$

Nitrobenzolsulfonsäurechlorid Amidothiophenol.

$$C_6H_4ClCH_2Cl + KSH = C_6H_4ClCH_2SH + KCl$$

Chlorbenzylchlorid Chlorbenzylmercaptan.

$$C_6H_4ClNO_2 + KSH = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{SH} + KCl$$

p-Chlornitrobenzol p-Nitrothiophenol.

Die o-Amidothiophenole bilden analog den o-Amidophenolen mit organischen Säuren unter Austritt von Wasser Anhydroverbindungen, z. B.

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop SH}\right. + HCOOH = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CH$$

o-Amidothiophenol — Methenylamidothiophenol.

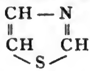
Diese Anhydroverbindungen entstehen auch durch Kochen von Säureaniliden und analogen Verbindungen mit Schwefel oder durch Oxydation von Thioaniliden mit Ferridcyankalium.

$$C_6H_5NHCOH + S = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CH \cdot + H_2O$$

Formanilid — Methenylamidothiophenol.

$$C_6H_5NHCSCH_3 + O = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle C \cdot CH_3 + H_2O$$

Thiacetanilid — Aethenylamidothiophenol.

Die Thioanhydride sind schwach basische, unzersetzt siedende Körper, welche gegen Mineralsäuren beständig sind, jedoch beim Schmelzen mit Kali in Amidothiophenol und Säure zerfallen. Man kann dieselben auch als Abkömmlinge des Thiazols, , betrachten (HANTZSCH, Ber. 20, pag. 3118).

Sulfide, $\left.{R' \atop R'}\right\rangle S$. Wird in den Mercaptanen der Wasserstoff des Radikals SH durch ein Kohlenwasserstoffradikal ersetzt, so entstehen Aether der Mercaptane, die sogen. Sulfide. Die Sulfide der den Alkoholen entsprechenden Mercaptane lassen sich allgemein durch Destillation von Halogenalkylen oder von äthylschwefelsauren Salzen mit Kaliumsulfid darstellen. Gleichzeitig entstehen hierbei Mercaptane.

$$2C_2H_5J + K_2S = \left.{C_2H_5 \atop C_2H_5}\right\rangle S + 2KJ$$

Jodäthyl — Aethylsulfid.

$$2C_6H_5CH_2Cl + K_2S = \left.{C_6H_5CH_2 \atop C_6H_5CH_2}\right\rangle S + 2KCl$$

Benzylchlorid — Benzylsulfid.

$$2C_2H_5SO_4K + K_2S = \left.{C_2H_5 \atop C_2H_5}\right\rangle S + SO_4K_2$$

Aethylschwefels. Kalium — Aethylsulfid.

Gemischte Sulfide entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Mercaptide, z. B.

$$C_2H_5SNa + CH_3J = \left.{C_2H_5 \atop CH_3}\right\rangle S + JNa$$

Natriumäthylmercaptid — Methyläthylsulfid.

$$C_6H_5SNa + C_2H_5J = \left.{C_2H_5 \atop C_6H_5}\right\rangle S + JNa$$

Thiophenolnatrium — Aethylphenylsulfid.

Die Sulfide der Thiophenole werden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoverbindungen, durch Destillation von Bleimercaptiden, durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenole und durch trockene Destillation von sulfonsauren Salzen, am besten bei Gegenwart von Schwefelphosphor dargestellt. Bei den letzteren Reactionen entstehen ausser den Sulfiden noch Thiophenole und andere Produkte.

$$2C_6H_5N_2NO_3 + H_2S = \left.{C_6H_5 \atop C_6H_5}\right\rangle S + 2NO_3H + 4N$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenylsulfid.

$$(C_6H_5S)_2Pb = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!S + PbS$$
Thiophenolblei Phenylsulfid.

Die Sulfide sind schlecht riechende, indifferente Flüssigkeiten, welche unzersetzt destilliren. Sie bilden keine Salze, vereinigen sich jedoch mit einigen Metallchloriden. Sie addiren 2 Atome Brom. Die Sulfide der Fettreihe vereinigen sich direkt mit einem Mol. Jod- oder Bromalkyl zu Salzen von starken Basen, den Sulfinen, welche unter dem Einfluss von Silberoxyd die freien Basen liefern.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!\!>\!S + JC_2H_5 = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S - J$$
Aethylsulfid Triäthylsulfinjodür.

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S - OH$$
Triäthylsulfinjodür Triäthylsulfinoxydhydrat.

Die freien Sulfine und ihre Salze sind nicht unzersetzt flüchtig.

Durch schwache Oxydationsmittel gehen die Sulfide z. Thl. in Sulfoxyde, durch stärkere in Sulfone über. Durch Einwirkung von überschüssigem Chlor bei Gegenwart von Jod auf Sulfide der Fettreihe entstehen Chlorsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}.

Disulfide, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R'}\!\!>\!S_2$, und Polysulfide, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R'}\!\!>\!S_x$. Die Disulfide lassen sich allgemein durch Einwirkung von Jod, schwachen Oxydationsmitteln und von concentrirter Schwefelsäure auf Mercaptane darstellen. Phenylmercaptan geht bei Anwesenheit von Ammoniak schon an der Luft leicht in Phenyldisulfid über.

$$2C_2H_5SH + 2J = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!\!>\!S_2 + 2HJ$$
Aethyldisulfid.

$$2C_6H_5SH + SO_4H_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!S_2 + SO_2 + 2H_2O$$
Phenyldisulfid.

Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure werden die Disulfide zu Mercaptanen reducirt. Alkoholisches Kali führt dieselben ebenfalls in Mercaptane über. Durch Oxydationsmittel werden die Disulfide theilweise in Thiosulfonsäureäther (Disulfoxyde) umgewandelt; durch starke Oxydationsmittel entstehen Sulfonsäuren. Tetrasulfide einwerthiger Radikale scheinen allgemein durch Einwirkung von Chlorschwefel und von Hydroxylamin auf Mercaptane zu entstehen; solche mit aromatischen Radikalen bilden sich auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf concentrirte alkoholische Lösungen von Sulfinsäuren:

$$2CH_3SH + S_2Cl_2 = (CH_3)_2S_4 + 2HCl,$$
$$2C_6H_5SO_2H + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + S + 4H_2O.$$

Sulfone, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R}\!\!>\!S\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{=O}$. Die Sulfone können auf zahlreichen Wegen dargestellt werden, von denen die wichtigsten und allgemein brauchbaren hier zusammengestellt sind.

1. Oxydation der Sulfide, am besten mit einem Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung. Es können auf diese Weise Sulfone mit gleichen und ungleichen Radikalen dargestellt werden.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!\!>\!S + O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!\!>\!SO_2$$
Aethylsulfid Aethylsulfon.

$$\frac{C_2H_5}{C_6H_5}>S + 2O = \frac{C_2H_5}{C_6H_5}>SO_2$$

Aethylphenylsulfid Aethylphenylsulfon.

2. Einwirkung von Halogenalkylen auf sulfinsaure Salze:

$$C_6H_5SO_2Na + JC_2H_5 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5}>SO_2 + JK$$

benzolsulfins. Natrium Aethylphenylsulfon.

3. Die Sulfoncarbonsäuren zerfallen bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit wenig Alkali in Sulfone und Kohlensäure.

$$C_6H_5SO_2CH_2COOH = \frac{CH_3}{C_6H_5}>SO_2 + CO_2$$

Phenylsulfonessigsäure Methylphenylsulfon.

4. Sulfone entstehen beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Sulfonsäuren und Phosphorsäureanhydrid oder beim Zusammenbringen von Sulfonsäurechloriden und Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5SO_2OH + C_6H_6 = C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O,$$
$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5SO_2C_6H_5 + HCl.$$

Die Sulfone sind indifferente, feste, in Wasser fast unlösliche Körper, welche bei höherer Temperatur unzersetzt sieden. Sie sind sehr beständig. Alkalien, die meisten Säuren und Reductionsmittel wirken nicht darauf ein. Beim Erhitzen mit Chlor oder Phosphorpentachlorid erfolgt eine Spaltung des Sulfons, unter Bildung eines Sulfonsäurechlorids und eines gechlorten Kohlenwasserstoffes.

Sulfinsäuren, $R'SO_2H$. Dieselben entstehen durch direkte Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Zinkalkyle und auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

$$(CH_3)_2Zn + 2SO_2 = 2(CH_3SO_2)_2Zn,$$
$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5SO_2H.$$

Sie werden am einfachsten durch Reduction von Sulfonchloriden mit Zinkstaub in ätherischer Lösung dargestellt.

$$2C_6H_5SO_2Cl + 2Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

Die freien Sulfinsäuren sind sehr wenig beständig. Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft gehen sie leicht in Sulfonsäuren über. Chlor und Brom wirken ebenfalls unter Bildung von Sulfinsäurechloriden resp. Bromiden darauf ein. Durch Zink und Schwefelsäure werden sie zu Thiophenolen reducirt. Sie verbinden sich mit salpetriger Säure.

Die aromatischen Sulfinsäuren zerfallen beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Sulfonsäuren und Aether der Thiosulfonsäuren (Disulfoxyde) z. B.

$$3C_6H_5SO_2H = C_6H_5SO_3H + C_6H_5SO_2SC_6H_5 + H_2O$$

Benzolsulfinsäure Benzolsulfonsäure Benzolthiosulfonsäurephenyläther.

Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein Kohlenwasserstoff und Kaliumsulfit:

$$C_6H_5SO_2K + KOH = C_6H_6 + K_2SO_3.$$

Durch Wechselwirkung von sulfinsauren Salzen und Jodalkylen entstehen, wie schon früher angeführt wurde, Sulfone. Die mit den Sulfonen isomeren Aether der Sulfinsäuren werden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Natriumsalze der Säuren gebildet.

$$C_6H_5SO_2Na + ClCO_2C_2H_5 = \frac{C_6H_5SO}{C_2H_5}>O + CO_2 + NaCl$$

Benzolsulfinsaures Natrium Benzolsulfinsäureäthyläther.

Die Sulfinsäureäther unterscheiden sich von den Sulfonen durch ihre leichte Zersetzbarkeit. Sie lassen sich nicht unzersetzt destilliren und zerfallen mit Kali

leicht in Alkohol und benzolsulfinsaures Kali. Durch Kaliumpermanganat werden dieselben zu Sulfonsäureäthern oxydirt.

Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren werden die Anhydride derselben gebildet.

$$2C_6H_5SO_2Na + COCl_2 = \begin{matrix}C_6H_5SO \\ C_6H_5SO\end{matrix}\!\!>O + CO_2 + NaCl.$$

Disulfhydrate, Dithioglycole, $R''\!<\!\begin{matrix}SH \\ SH\end{matrix}$. Dieselben entsprechen den zweiatomigen Alkoholen, den Glycolen. Sie sind, wie diese, nur dann im freien Zustande darstellbar, wenn die beiden Radikale (SH') an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Disulfhydrate, in welchen die beiden Radikale (SH') mit demselben Kohlenstoffatom vereinigt sind, existiren nur in Form von Aethern.

Die erste Klasse von Disulfhydraten entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Halogenderivate zweiatomiger Alkohole und durch Reduction von Disulfinsäurechloriden mit Zink und Salzsäure, z. B.

$$\begin{matrix}CH_2Br \\ | \\ CH_2Br\end{matrix} + 2KSH = \begin{matrix}CH_2SH \\ | \\ CH_2SH\end{matrix}$$

Bromäthylen — Aethylendisulfhydrat.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SO_2Cl \\ SO_2Cl\end{matrix} + 12HCl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SH \\ SH\end{matrix} + 4H_2O + 2HCl$$

m-Phenylendisulfonsäurechlorid. — m-Phenylendisulfhydrat, Thioresorcin.

Die Aether der Disulfhydrate entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Mercaptide.

$$\begin{matrix}CH_2SNa \\ | \\ CH_2SNa\end{matrix} + 2CH_3J = \begin{matrix}CH_2SCH_3 \\ | \\ CH_2SCH_3\end{matrix} + 2NaJ.$$

Ausser diesen Aethern leitet sich noch eine zweite Art von Disulfiden von den Disulfhydraten ab. Als Repräsentant derselben kann das Diäthylendisulfid, $S\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!S$, angesehen werden (s. d.).

Tetrasulfide mit zweiwerthigen Radikalen lassen sich durch Einwirkung von Halogenen oder von Hydroxylamin auf Disulfhydrate darstellen.

$$2\begin{matrix}CH_2SH \\ | \\ CH_2SH\end{matrix} + 2NH_2OH = \begin{matrix}CH_2-S_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-S_2-CH_2\end{matrix} + 2H_2O + 2NH_3,$$

$$2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SH \\ SH\end{matrix} + 2NH_2OH = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}S_2 \\ S_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 2H_2O + 2NH_3.$$

Die Tetrasulfide sind theilweise feste, theils flüssige, unbeständige Körper.

Die Aether der Disulfhydrate, in welchen die beiden Schwefelatome mit demselben Kohlestoffatom vereinigt sind, entstehen ganz allgemein durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von 1 Mol. Aldehyd oder Aceton und 2 Mol. Mercaptan. Die aus den Aldehyden entstehenden Verbindungen werden auch Mercaptale, die aus den Ketonen entstehenden Mercaptole genannt.

$$CH_3COH + 2C_2H_5SH = CH_3CH\!<\!\begin{matrix}SC_2H_5 \\ SC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Acetaldehyd — Aethylmercaptan.

$$C_6H_5COH + 2C_2H_5SH = C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix}SC_2H_5 \\ SC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Benzaldehyd — Aethylmercaptan.

$$CH_3COCH_3 + 2C_2H_5SH = (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}SC_2H_5 \\ SC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Aceton — Aethylmercaptan.

Disulfone, $R''<\begin{smallmatrix}SO_2R'\\SO_2R'\end{smallmatrix}$. Dieselben entsprechen den Aethern der Disulfhydrate und entstehen entweder durch Oxydation derselben oder durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf Dihalogenkohlenwasserstoffe.

$$\begin{matrix}CH_2-SC_2H_5\\ |\\ CH_2-SC_2H_5\end{matrix} + 4O = \begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\ |\\ CH_2SO_2C_2H_5\end{matrix},$$

$$CH_3CH<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{smallmatrix} + 4O = CH_3CH<\begin{smallmatrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{smallmatrix},$$

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + 2C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\ |\\ CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

In den Disulfonen der allgemeinen Formel, $H_2C<\begin{smallmatrix}SO_2R'\\SO_2R'\end{smallmatrix}$ und $\begin{smallmatrix}R'\\H\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}SO_2R'\\SO_2R'\end{smallmatrix}$, ist der Wasserstoff der Gruppen CH_2 und CHR' leicht durch Brom und auch durch Natrium ersetzbar.

Disulfinsäuren, $R''<\begin{smallmatrix}SO_2H\\SO_2H\end{smallmatrix}$, werden durch Einwirkung von Zink auf Disulfonsäurechloride dargestellt.

Trisulfhydrate, $R'''\begin{smallmatrix}-SH\\-SH\\-SH\end{smallmatrix}$. Es ist bis jetzt nur das Thioglycerin bekannt, welches durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat aus Trichlorhydrin dargestellt wird.

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} + 3KSH = \begin{matrix}CH_2SH\\ |\\ CH\ SH\\ |\\ CH_2SH\end{matrix} + 3KCl.$$

In dem folgenden Artikel sind sämmtliche Sulfhydrate, Sulfide, Disulfide, Sulfone und Sulfinsäuren der Fettreihe und diejenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche nur einen Benzolkern enthalten, beschrieben.

Methylmercaptan*) (1), CH_3SH. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von

*) 1) GREGORY, Ann. 15, pag. 239. 2) RATHKE, Ann. 167, pag. 195 u. ff. 3) REGNAULT, Ann. 34, pag. 26. 4) BECKMANN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 451 u. ff. 5) RICHE, Jahresber. 1854, pag. 553. 6) CAHOURS, Ann. 135, pag. 355. 7) SAYTZEFF, Ann. 144, pag. 148. 8) LOVÉN, Ber. 17, pag. 2819. 9) KLINGER, Ber. 10, pag. 1880. 10) Ders., Ber. 15, pag. 881. 11) DOBBIN u. MASSON, Journ. pr. Chem. 31, pag. 36. 12) BROWN u. BLAIKIE, Journ. pr. Chem. 23, pag. 395. 13) CAHOURS, Ann. 61, pag. 92. 14) RICHE, Jahresber. 1854, pag. 555. 15) HELL u. URECH, Ber. 15, pag. 273, 987; 16, pag. 1144, 1147. 16) LÖW, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 82, 624. 17) RATHKE, Ann. 161, pag. 149. 18) LÖW, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 518. 19) MC. GOWAN, Journ. pr. Chem. 30, pag. 288. 20) ZEISE, Ann. 11, pag. 2. 21) ENDEMANN, Ann. 140, pag. 336; PAGLIANI, Ber. 11, pag. 155. 22) LIEBIG, Ann. 11, pag. 14. 23) CLAESSON, Journ. pr. Chem. 15, pag. 193 u. ff. 24) NASINI, Ber. 15, pag. 2882. 25) RATHKE, Ann. 161, pag. 148. 26) OTTO, Ber. 13, pag. 1289. 27) Ders., Ber. 15, pag. 125. 28) PAVEL, Ber. 15, pag. 2607. 29) REGNAULT, Ann. 34, pag. 24. 30) GAUHE, Ann. 143, pag. 266. 31) RATHKE, Ann. 152, pag. 214. 32) LOIR, Ann. 87, pag. 369; 107, pag. 234. 33) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. 27, pag. 190. 34) RICHE, Ann. 92, pag. 358. 35) v. OEFELE, Ann. 132, pag. 82. 36) CAHOURS, Ann. 135, pag. 352; 136, pag. 151. 37) DEHN, Ann. Suppl. 4, pag. 83. 38) JOERGENSEN, Journ. pr. Chem. 6, pag. 82. 39) KRAUT, Ann. 210, pag. 321. 40) GAUHE, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 622. 41) ZEISE, Ann. 11, pag. 1; MORIN, Ann. 32, pag. 267; CAHOURS, Ann. 61, pag. 98. 42) KEKULÉ u. LINNEMANN, Ann. 123, pag. 273. 43) BÖTTGER, Ann. 223, pag. 348. 44) COURANT u. v. RICHTER, Ber. 18, pag. 3178. 45) MÜLLER, Journ. pr. Chem. 4, pag. 39. 46) ERLEN-

Kaliumsulfhydrat (65) auf methylaetherschwefelsaures Natrium. Methylthiourethan (66), $CO\langle^{NH_2}_{SCH_3}$, spaltet sich beim Erhitzen auf 150° in Methylmercaptan und Cyanursäure; Thiocyanursäuremethyläther (67), $(CNSCH_3)_3$, giebt beim Behandeln mit Ammoniak Melamin und Methylmercaptan.

Darstellung (65). ½ Liter absoluter Methylalkohol wird in dünnem Strahl in 750 Cbcm. gleicher Thle. concentrirter Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriol eingetragen, mit Eis verdünnt, und in eine Lösung von 2¾ Kgrm. Soda eingegossen. Die Lösung wird stark concentrirt, von dem beim Erkalten abgeschiedenen Glaubersalz abgegossen, noch mehr eingedampft und mit einer Lösung von 500 Grm. Kalihydrat in einem Liter Wasser, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gas wird zuerst durch eine concentrirte Lösung von 50 Grm. Kalihydrat, dann in eine Lösung von 350 Grm. Kalihydrat in ihrem doppelten Gewichte Wassers geleitet, worin das gleichzeitig entstandene Methylsulfid unlöslich ist. Die Lösung wird durch essigsaures Blei vom Schwefelwasserstoff befreit, mit concentrirter Salzsäure zersetzt, das Methylmercaptan in einem Kältegemisch condensirt, über geschmolzener Pottasche entwässert und durch Destillation von kleinen Mengen Methylsulfid befreit.

Farblose (65), dünne, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von abscheulichem, dem faulen Weisskohl ähnlichem Geruche. Siedet unter 752 Millim. Druck bei 5,8°. Bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat.

Bleisalz, $(CH_3S)_2Pb$. Mikrokrystallinische Tafeln.

Quecksilbersalz, $(CH_3S)_2Hg$, auch aus Quecksilberchlorid und Methylmercaptan dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen, bei 175° schmelzenden Prismen.

MEYER u. LISENKO, Jahresber. 1861, pag. 590. 47) LÖWIG, POGG. 37, pag. 550. 48) BÖTTINGER, Ber. 11, pag. 2206. 49) GUTHRIE, Ann. 116, pag. 234; 119, pag. 91; 121, pag. 108. 50) CLAESSON, Journ. pr. Chem. 15, pag. 214. 51) KRÜGER, Journ. pr. Chem. 14, pag. 206. 52) KANONNIKOW, Ber. 16, pag. 3049. 53) SAYTZEFF, Ann. 144, pag. 153. 54) BECKMANN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 473. 55) SPRING u. WISSINGER, Ber. 15, pag. 445. 56) FRANKLAND u. LAWRANCE, Ber. 12, pag. 846. 57) LOWÉN, Ber. 17, pag. 2823. 58) BECKMANN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 455. 59) FASSBENDER, Ber. 20, pag. 460. 60) OTTO u. RÖSSING, Ber. 20, pag. 2079. 61) CARIUS, Ann. 124, pag. 221. 62) BONGARTZ, Ber. 19, pag. 2182. 63) OTTO u. RÖSSING, Ber. 19, pag. 3132. 64) Dies., Ber. 19, pag. 1839. 65) KLASON, Ber. 20, pag. 3407. 66) OBERMEYER, Ber. 20, pag. 2918. 67) HOFMANN, Ber. 18, pag. 2758. 68) KRÜGER, Journ. pr. Chem. 14, pag. 195 u. ff. 69) KLINGER u. MAASSEN, Ann. 243, pag. 193. 70) CARIUS, Ann. 124, pag. 258 u. ff. 71) RÖMER, Ber. 6, pag. 784. 72) CAHOURS, Jahresber. 1873, pag. 517. 73) SPRING u. LEGROS, Ber. 15, pag. 1940. 75) CLAUS, Ber. 5, pag. 659; 8, pag. 532. 76) BECKMANN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 439 u. ff. 77) SAYTZEFF u. GRABOWSKY, Ann. 171, pag. 251. 78) Dies., Ann. 175, pag. 348 u. ff. 79) RAYMANN, Ber. 7, pag. 1287. 80) BALARD, Ann. 52, pag. 213. 81) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 17, pag. 538. 82) PELOUZE u. CAHOURS, Ann. 124, pag. 291. 83) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. 131, pag. 150. 84) PIEVERLING, Ann. 183, pag. 349. 85) FRIDAU, Ann. 83, pag. 18. 86) HOFMANN u. CAHOURS, Ann. 102, pag. 190. 87) GERLICH, Ann. 178, pag. 80. 88) WERNER, Jahresber. 1862, pag. 424. 89) MEYER, Ber. 19, pag. 3259. 90) DEMUTH u. MEYER, Ann. 240, pag. 305 u. ff. 91) EVERLÖFF, Ber. 4, pag. 716. 92) BRAUN, Ber. 20, pag. 2967. 93) HUSEMANN, Ann. 126, pag. 230 u. ff. 94) CRAFTS, Ann. 125, pag. 123. 95) Ders., Ann. 124, pag. 110; 128, pag. 220. 96) MANSFELD, Ber. 19, pag. 696. 97) Ders., Ber. 19, pag. 2658. 98) BAUMANN, Ber. 18, pag. 883. 99) ESCALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 2814. 100) BAUMANN, Ber. 19, pag. 2806. 101) OTTO, Journ. pr. Chem. 36, pag. 433 u. ff. 102) BAUMANN, Ber. 19, pag. 2803. 103) GUTHRIE, Ann. 121, pag. 115. 104) GRABOWSKY, Ann. 138, pag. 165. 105) ANTENRIETH, Ber. 20, pag. 373. 106) FROMM, Ber. 21, pag. 185. 107) FASSBENDER, Ber. 21, pag. 1470. 108) PATEIN, Ber. 21, (R), pag. 355; Compt. rend. 1006, pag. 861. 109) SPRING u. LECRENIER, Ber. 21 (R), pag. 84. 110) WISCHIN, Ann. 139, pag. 365. 111) CLAESSON, Journ. pr. Chem. 15, pag. 199. 112) FRANKLAND u. LAWRANCE, Ber. 12, pag. 846. 113) PAULY, Ber. 10, pag. 942. 114) ILSE, Ann. 147, pag. 145.

Silbersalz, CH_3SAg. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Wismuthsalz, $(CH_3S)_3Bi$. Gelbe, mikroskopische Nadeln.

Perchlormethylmercaptan (2), CCl_3SCl. Dasselbe entsteht neben Perchlormethylbisulfid beim Einleiten von trockenem Chlor in Schwefelkohlenstoff, welchem ½ proc. Jod zugesetzt ist. Das Produkt wird zuerst durch Kochen mit Wasser vom Chlorschwefel befreit und das Perchlormethylmercaptan aus dem Rückstande durch Destillation rein erhalten. Hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmen Geruch. Siedet bei 146—148° (corr.). Spec. Gew. = 1·712 bei 12·8°. Beim Erhitzen auf 200° entstehen Chlorkohlenstoff, CCl_4, und Chlorschwefel. Durch Wasser, leichter durch Alkalien, wird es in Schwefel, Salzsäure und Kohlensäure zerlegt. Silber bildet $CSCl_2$. Salpetersäure oxydirt zu Trichlormethylsulfonsäurechlorid, CCl_3SO_2Cl.

Methylsulfid, $(CH_3)_2S$, wird durch Einwirkung von Methylchlorid (3) oder methylätherschwefelsaurem Natrium (65) auf eine methylalkoholische Lösung von Schwefelkalium dargestellt. Unangenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 754·7 Millim. Druck bei 37·1—37·5° siedet (4). Spec. Gew. (3) = 0·845 bei 2°.

Chlor (5) wirkt auf Methylsulfid unter Bildung von Substitutionsprodukten ein. Brom (6) erzeugt das Additionsprodukt $(CH_3)_2SBr_2$, welches krystallisirt. Conc. Salpetersäure oxydirt zu salpetersaurem Methylsulfoxyd (7), $SO(CH_3)_2 \cdot NO_3H$, aus welchem mittelst kohlensaurem Barium das freie Oxyd dargestellt werden kann. Methylsulfid verbindet sich mit Platinchlorid, mit Quecksilberchlorid- und jodid.

Dimethylsulfon, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > SO_2$, wird durch Erhitzen von Methylsulfid (7) mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr dargestellt. Wird Sulfodiessigsäure (8), $SO_2 < \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$, auf 200° erhitzt, so zerfällt dasselbe in Dimethylsulfon und Kohlensäure. Glänzende, bei 109° schmelzende Prismen. Siedet bei 238°.

Trimethylsulfinverbindungen. Trimethylsulfinoxydhydrat (6), $(CH_3)_3SOH$, entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Trimethylsulfinjodid. Oelige Base.

Trimethylsulfinjodid (6), $(CH_3)_3SJ$. Dasselbe entsteht durch Addition von Jodmethyl zu Methylsulfid (schon bei gewöhnlicher Temperatur), durch Erhitzen von 2 Mol. Jodmethyl (9) mit 1 Mol. Schwefel auf 160—190° und durch Erhitzen von frisch gefälltem Arsentrisulfid (10) mit Jodmethyl auf 100°. Krystallisirt in Prismen.

Trimethylsulfinchlorid, $(CH_3)_3SCl$, bildet zerfliessliche Krystalle. Platin- und Golddoppelsalz krystallisiren gut. Trimethylsulfinhalogenverbindungen sind im Stande, noch 2 Atome Halogen zu addiren.

Dichlorjodid (11), $(CH_3)_3SJCl_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinjodid und durch Addition von Chlorjod zu Trimethylsulfinchlorid dargestellt, bildet kleine, gelbe Krystalle, welche bei 103—104° unter Zersetzung schmelzen. Wässeriges Ammoniak erzeugt Jodstickstoff, trockenes die Verbindung $(CH_3)_3SJCl_2 \cdot 2NH_3$.

Dibromjodid (11), $(CH_3)_3SJBr_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinjodid. Orangerothe, beständige Krystalle, welche unter theilweiser Zersetzung bei 94 bis 95° schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether wenig löslich, ziemlich in heissem Alkohol. Mit wässerigem Amoniak entsteht ein explosiver Körper; mit trockenem bildet sich eine amorphe, apfelgrüne Suhstanz, $(CH_3)_3JBr_22NH_3$.

Chlorbromjodid (11), $(CH_3)_3SJClBr$, aus Trimethylsulfinbromid und Chlorjod dargestellt, schmilzt bei 87° unter theilweiser Zersetzung.

Trimethylsulfinsulfhydrat (12), $(CH_3)_3S \cdot SH + H_2O$, wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trimethylsulfinoxyd dargestellt. Dasselbe löst Trimethylsulfinoxyd unter Bildung von Trimethylsulfinsulfid, $[(CH_3)_3S]_2S$, welches theilweise gut krystallisirende Salze bildet.

Methyldisulfid (13), $(CH_3)_2S_2$, entsteht durch Einleiten von Chlormethyl in eine alkoholische Lösung von Kaliumdisulfid und durch Destillation gemischter Lösungen von Kaliumdisulfid und methylätherschwefelsaurem Kalium. Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, welche unter 743·8 Millim. Druck bei 112·1° siedet. Spec. Gew. = 1·06358 bei 0; 1·064 bei 18°. Durch Einwirkung von trockenem Chlor (14) entsteht zunächst die Verbindung $(CH_3)_2S_2Cl_2$, welche sich in rhombischen Blättern absetzt; überschüssiges Chlor erzeugt neben Chlorschwefel Perchlormethylsulfid, $(CCl_3)_2S$.

Methyltrisulfid (65), $(CH_3)_2S_3$, durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf Methylmercaptan dargestellt, ist ein schwach gelbes Oel, welches im Vacuum bei 62° unzersetzt, unter gewöhnlichem Drucke bei 170° unter geringer Zersetzung siedet. Spec. Gew. = 1·2162 bei 0°, 1·2095 bei 10°, 1·199 bei 17°.

Perchlormethyltrisulfid (2), $(CCl_3)_2S_3$, dessen Bildungsweise schon unter Perchlormethylmercaptan erwähnt wurde, krystallisirt in glatten, bei 57·4° schmelzenden Prismen. In Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol sehr leicht löslich. Wird durch längeres Kochen zersetzt.

Perbrommethyltrisulfid (15), Carbotrithiohexabromid, $(CBr_3)_2S_3$, bildet sich beim Kochen von Brom mit Schwefelkohlenstoff.

$$CS_2 + 4Br = CS_2Br_4,$$
$$2(CS_2Br_4) = C_2S_3Br_6 + SBr_2.$$

Zur Darstellung lässt man 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Brom 6—7 Tage stehen, destillirt auf dem Wasserbade, übergiesst den braunrothen, öligen Rückstand mit Alkohol und krystallisirt mehrfach aus Aether um.

Krystallisirt aus Aether in kleinen, flachen, wasserhellen, glänzenden Prismen, oder bei langsamer Ausscheidung in grossen, anscheinend rhombischen Tafeln, welche bei 125° unter Rothfärbung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. 100 Thle. Alkohol lösen bei Siedhitze 5·5 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 0° 2·3—2·4 Thle.; bei Siedhitze 4·9—5·0 Thle. Bromid. Leichter löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform und besonders in Schwefelkohlenstoff und in Brom. Unverändert löslich in siedender Schwefelsäure. Beim längeren Kochen mit Alkohol, noch leichter beim Erhitzen auf 130° wird es zersetzt. Mit Phenolen entstehen bei 100° rothe Lösungen. In kalten Alkalien unlöslich; beim Kochen mit conc. Natronlauge erfolgt Lösung und Zersetzung:

$$C_2S_3Br_6 + 12NaOH = 2Na_2CO_3 + Na_2S_3 + 6NaBr + 6H_2O.$$

Bei längerem Erhitzen entstehen Tetrabrommethan, Bromschwefel, CS_2Br_4 und ein blauer Farbstoff, $C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$.

Methylsulfinsäure, CH_3SO_2H, wird durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinkmethyl dargestellt. Starke Säure, welche in wässeriger Lösung sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Salze sind meist amorph.

Bariumsalz, $(CH_3SO_2)_2Ba$, bildet Würfel. In Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Trichlormethylsulfinsäure, CCl_3SO_2H, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (16), Ammoniak (16), Cyankalium (16) oder Kaliumsulfat (17) auf Trichlormethansulfonchlorid, z. B.

$$CCl_3SO_2Cl + H_2S = CCl_3SO_2H + HCl + S.$$

Die Säure bildet eine strahlige, krystallinische Masse. Sie ist, ebenso wie die Salze, wenig beständig. Die freie Säure, wie auch ihre Salze liefern mit Chlor, Brom und Salpetersäure das Chlorid, Bromid, resp. Nitrat der Trichlormethansulfonsäure, z. B.

$$CCl_3 \cdot SO_2H + 2Cl = CCl_3SO_2Cl + HCl.$$

Dichloroxymethylsulfinsäure, $CCl_2\langle{}^{OH}_{SO_2H}$. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf eine wässerige (18) oder auch alkoholische (19) Lösung von Trichlormethylsulfonsäurechlorid:

$$CCl_3SO_2Cl + CNK + H_2O = CCl_2\langle{}^{OH}_{SO_2K} + CNCl + HCl.$$

Zerfliessliche, leicht zersetzliche Nadeln. Phosphorpentachlorid (19) erzeugt Dichloroxymethylsulfonsäurechlorid.

Aethylmercaptan, C_2H_5SH. Dasselbe wurde zuerst von ZEISE (20) durch Destillation von ätherschwefelsaurem Barium mit Bariumsulfhydrat dargestellt. Entsteht allgemein durch Einwirkung eines ätherschwefelsauren Salzes oder eines Halogenäthers des Aethylalkohols auf Alkalisulfhydrate. Bildet sich auch neben Aetherschwefelsäure und Aethyläther beim Erhitzen von absolutem Alkohol (21), welcher mit schwefliger Säure gesättigt ist.

Zur Darstellung (22, 23, 65) wird Kalilauge von 1·3 spec. Gew. mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit dem gleichen Volumen einer Lösung von ätherschwefelsaurem Calcium (ebenfalls von 1·3 spec. Gew.) destillirt. Zur Entfernung von Schwefeläthyl aus dem Destillat wird die Natriumverbindung des Aethylmercaptans dargestellt, die trockene Verbindung in Wasser gelöst, das Schwefeläthyl mit Benzol ausgezogen und das Natriummercaptid mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Wasserhelle, lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 36·2 siedet (24). Spec. Gew. (24) = 0·83907 bei 20°/4°. Lässt sich leicht anzünden und brennt mit bläulicher Flamme. In Wasser sehr wenig löslich. Bei niederer Temperatur entsteht ein krystallinisches Hydrat (23), $C_2H_5SH + 18H_2O$, welches schon bei + 12° zerfällt. Eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid (25) wird durch Mercaptan gebläut. Salpetersäure von 1·23 oxydirt zu Thioäthylsulfonsäureäther; Salpetersäure von 1·5 zu Aethylsulfonsäure.

Salze, Mercaptide (23). Natriumsalz, C_2H_5SNa, wird durch Auflösen von Natrium in einer Aetherlösung von Mercaptan oder durch Einwirkung von Mercaptan auf Natriumäthylat gewonnen. Undeutlich krystallinische Masse, in Wasser uud Alkohol löslich; die wässrige Lösung wird beim Kochen unter Abgabe von Mercaptan zersetzt. Oxydirt sich an trockener Luft zu äthylsulfinsaurem Natrium.

Quecksilbersalze. $(C_2H_5S)_2Hg$ wird durch Eintragen von Quecksilberoxyd in abgekühltes Aethylmercaptan dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen, welche bei 76—77° schmelzen (27). In kaltem Alkohol wenig, leichter in siedendem löslich. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung (26) auf 180—190° wird glatt Quecksilber und Aethylsulfid gebildet. C_2H_5SHgCl aus Mercaptan und Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung entstehend, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Bleisalz, $(C_2H_5S)_2Pb$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz (65), C_2H_5SCu. Hellgelbes Pulver.

Wismuthsalz, $(C_2H_5S)_3Bi$. Lange, gelbe, biegsame Nadeln, welche bei 79° schmelzen.

Thallium-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Gold-, Platin-, Cadmium-Titan-, Arsen-, Antimon-Verbindungen sind ebenfalls dargestellt und bilden amorphe Niederschläge oder dicke Oele.

Aethyleisennitrososulfid (28), $C_2H_5SFe(NO)_2$. Zur Darstellung wird die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes, $KSFe(NO)_2$, mit einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl versetzt, rasch im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit wässerigem Alkohol gewaschen und schliesslich wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Schwarze, glänzende, monokline Prismen. Schmilzt bei 78° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. In Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leichter in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Jodäthyl und Benzol löslich. Giebt gepulvert Schwefeläthyl ab. Durch Salpetersäure wird es wesentlich zu Aethylsulfonsäure und Diäthylsulfon oxydirt. Kalilauge wirkt nicht darauf ein.

Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Chloräthyl (29) und von Zinkäthyl auf Thionylchlorid (30), $SOCl_2$. Unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Siedet (4) unter 754 Millim. Druck bei 92·2—93° (corr.); unter 754·7 Millim. Druck bei 91·9°. Spec. Gew. (24) = 0·83676 bei 20°/4°. Vereinigt sich mit Brom (31) zu der krystallinischen Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Thiophen.

Metallverbindungen. Aethylsulfid-Quecksilberchlorid (32), $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$, wird beim Schütteln einer alkoholischen Sublimatlösung mit Schwefeläthyl gefällt und krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen, welche bei 90° schmelzen.

Aethylsulfid-Quecksiberjodid (32), $(C_2H_5)_2S \cdot HgJ_2$, auf analogem Wege dargestellt, bildet gelbe, bei 110° schmelzende Krystalle.

Aethylsulfid-Platinchlorid, $2(C_2H_5)_2S \cdot PtCl_4$. Gelbe, bei 108° schmelzende Nadeln.

Platosoäthylsulfidsalze (33) entstehen aus Aethylsulfid und Kaliumplatinchlorür. $2(C_2H_5)_2S \cdot PtCl_2$. Gelbe, bei 81° schmelzende Prismen. Ein isomeres Salz schmilzt bei 106°.

Chlorsubstitutionsprodukte des Aethylsulfids (34) entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Aethylsulfid.

Tetrachloräthylsulfid, $(C_2H_3Cl_2)_2S$. Hellgelbe Flüssigkeit, welche bei 167—172° siedet. Spec. Gew. = 1·547 bei 12°.

Hexachloräthylsulfid, $(C_2H_2Cl_3)_2S$. Gelbe Flüssigkeit. Siedet bei 189—192°. Spec. Gew. = 1·219 bei 13·5°.

Octochloräthylsulfid, $(C_2HCl_4)_2S$. Siedet bei 217—222°.

Triäthylsulfinverbindungen. Triäthylsulfinoxydhydrat (35), $(C_2H_5)_3SOH$, durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid dargestellt, bildet zerfliessliche Krystalle. Starke Base, welche Lackmus bläut, Ammoniak austreibt und Metallsalze fällt. Liefert mit Säuren zerfliessliche, schwer krystallisirende Salze.

Triäthylsulfinjodid, $(C_2H_5)_3SJ$, entsteht beim Erhitzen von Jodäthyl mit Aethylsulfid (35) oder Aethylsulfhydrat (36) und beim Erhitzen von Aethylsulfhydrat (36) oder Aethylsulfid (36) mit Jodwasserstoffsäure.

$$3C_2H_5SH + JH = (C_2H_5)_3SJ + 2H_2S,$$
$$2(C_2H_5)_2S + JH = (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5SH.$$

Krystallisirt aus Wasser in farblosen, rhombischen Blättern. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, weniger in Aether.

Mit Jodquecksilber und Jodthallium (38) bildet es die Doppelsalze $(C_2H_5)_3SJ \cdot HgJ_2$ und $(C_2H_5)_3SJ \cdot TlJ_3$.

Jodwismuth-Triäthylsulfinjodid (39), 1. $3(C_2H_5)_3SJ \cdot 3BiJ_3$, braungelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher beim Waschen mit Alkohol unter Rothfärbung Triäthylsulfinjodid verliert. 2. $(C_2H_5)_3SJ \cdot BiJ_3$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in rothen Nadeln. 3. $2(C_2H_5)_3J_2 3BiJ \cdot 9H_2O$. Karminrother, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher durch Alkohol nicht zersetzt wird.

Triäthylsulfinbromid (37, 64), $(C_2H_5)_3SBr$ und Triäthylsulfinchlorid (37), $(C_2H_5)_3SCl$, bilden durchsichtige, zerfliessliche Nadeln. Bromid (64) wird bei 155° undurchsichtig, schmilzt bei 188—189° und verflüchtigt sich dann vollständig. $2[(C_2H_5)_3SCl] \cdot PtCl_4$, krystallisirt in gelbrothen, monoklinen Prismen. $(C_2H_5)_3SCl \cdot 4HgCl_2$, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen. Löst sich bei 20° in 65·8 Thln. Wasser.

Triäthylsulfincyanid (40), $(C_2H_5)_3SCN$, aus dem Jodür und Cyansilber dargestellt, bildet zerfliessliche Nadeln. Salpetersäure und Schwefelsäure bilden wenig charakteristische Salze. In der Kälte bildet Triäthylsulfinjodid und Cyansilber die Verbindung $(C_2H_5)_3SCN \cdot AgCN$. Zerfliessliche Krystalle.

Aethyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$, wurde zuerst durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium (1) (3 Thle.) mit Kaliumdisulfid (2 Thle.) und Wasser (5 Thle.) dargestellt. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Jod (42), Schwefel (43) oder

Sulfurylchlorid (44) auf Natriummercaptid, durch Erhitzen von Mercaptan mit Schwefel (45) auf 150°, durch Zersetzung von Mercaptan mit conc. Schwefelsäure (46), durch Erhitzen von Kaliumdisulfid mit oxalsaurem Aethyl (47) und durch Erhitzen von Thialdehyd (48) mit Jodwasserstoff auf 160°.

Farbloses, nach Knoblauch riechendes Oel, welches unter 730 Millim. Druck bei 152·8—153·4° (corr.) siedet (24). Spec. Gew. (24) = 0·99267 bei 20°/4°. Molekularrefraction (24) ist von NASINI bestimmt. Wenig löslich in Wasser, verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Aethyldisulfoxyd, $(C_2H_5)_2S_2O_2$, concentrirte zu Aethylsulfonsäure. Durch Einwirkung von Chlorschwefel (49) auf Aethylen entstehen Chlorsubstitutionsprodukte des Aethyldisulfids.

Dichloräthyldisulfid (49), $(C_2H_4Cl)_2S_2$, aus Aethylen und Chlorschwefel bei 100° dargestellt, ist ein blassgelbes Oel. Spec. Gew. = 1·365 bei 19°. Durch alkoholisches Kali entsteht die Verbindung $(C_2H_4OH)_2S_2$. Wird durch Salpetersäure zu β-Chloräthylsulfonsäure (109) oxydirt.

Tetrachloräthyldisulfid (49), $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, entsteht beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Chlorschwefel. Nicht unzersetzt flüchtiges, blassgelbes Oel. Spec. Gew. = 1·599 bei 11°. Di- und Tetrachloräthyldisulfid geben mit Chlor Hexachloräthylsulfid.

Aethyltetrasulfid (50), $(C_2H_5)_2S_4$. Dasselbe bildet sich beim Vermischen von überschüssigem Mercaptan mit Chlorschwefel, welche beide in Schwefelkohlenstoff gelöst sind.

$$2C_2H_5SH + S_2Cl_2 = 2HCl + (C_2H_5)_2S_4.$$

Hellgelbes, widrig riechendes Oel, welches beim Destilliren mit Wasserdämpfen in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Bei der Destillation wird es in Disulfid und Schwefel zerlegt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° entsteht

Aethylpentasulfid (50), $(C_2H_5)_2S_5$, welches eine zähe Masse bildet.

Methyläthylsulfid (51, 65), $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S$. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkoholische Lösung von Natriumäthylmercaptan dargestellt, ist ein bei 66·9° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·837 bei 20°. Durch rauchende Salpetersäure entsteht Methyläthylsulfoxyd, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}SO$. Verbindet sich mit Quecksilberchlorid, resp. Jodid.

Methyldiäthylsulfinjodid, $(C_2H_5)_2CH_3SJ$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefeläthyl und von Jodäthyl auf Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Die auf diesen beiden Wegen entstehenden Sulfinjodide wurden von KRÜGER (68) für isomere Verbindungen gehalten; nach Untersuchungen von KLINGER und MAASSEN (69) sind dieselben identisch, während NASINI und SCALA (Ber. 21, pag. 586 R.) auf Grund krystallographischer Verschiedenheit der Salze wiederum für die Isomerie der Sulfine eintreten. Weisse Krystallmassen, welche unter Zersetzung etwas oberhalb 100° schmelzen. An der Luft zerfliesslich; in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Sehr leicht zersetzlich. Feuchtes Jodid wird schon bei 100° unter Bildung von Trimethylsulfinjodid zersetzt.

Methyldiäthylsulfinjodid, Cadmiumjodid, 1. $2(C_2H_5)_2CH_3SJ \cdot CdJ_2$. Weisse, federartige Nadeln, welche bei 155° erweichen und bei 159—160° schmelzen. 2. $(C_2H_5)_2CH_3SJ \cdot CdJ_2$. Lange, weisse Nadeln, welche bei 74—75° schmelzen. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in Salz 1 über.

Methyldiäthylsulfinchlorid-Goldchlorid (69), $(C_2H_5)_2CH_3SCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen. $CH_3(C_2H_5)_2SCl \cdot AuCl_3$ (68). Siedep. 192°. $C_2H_5CH_3C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$ (68). Siedep. 178°.

Methyldiäthylsulfinchlorid-Platinchlorid (69), $2(C_2H_5)_2CH_3SCl \cdot PtCl_4$. Orange-

rothe Krystalle, welche dem monosymmetrischen System angehören und zwischen 185 und 210° schmelzen. $2CH_3(C_2H_5)_2SCl \cdot PtCl_4$. Regulär. Schmp. 214° (68). Monometrisch. Schmp. 205°. (NASINI u. SCALA.) $2C_2H_5CH_3C_2H_5SCl \cdot PtCl_4$. Monoklin. Schmp. 186° (68). Monoklin. Schmp. 211—212°. (NASINI u. SCALA.)

Methyldiäthylsulfinchlorid-Quecksilberchlorid, 1. $(C_2H_5)_2CH_3SCl \cdot 2HgCl_2$, Feine, weisse Nadeln, welche bei 98—99° schmelzen. 2. $(C_2H_5)_2CH_3SCl \cdot 6HgCl_2$. Krystalle, welche bei 203—204° schmelzen.

Dimethyläthylsulfinjodid (69), $(CH_3)_2C_2H_5SJ$, entsteht aus Methyläthylsulfid und Jodmethyl, oder aus Methylsulfid und Jodäthyl. Weisse, krystallinische Masse, welche sehr stark hygroskopisch ist. Schmilzt bei 108—110°. Ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird daraus durch Aether in Krystallen wieder abgeschieden. Die wässerige Lösung färbt sich gelb, besonders leicht beim Erwärmen.

Cadmiumsalz, 1. $2(CH_3)_2C_2H_5SJ \cdot CdJ_2$. Nadeln, welche bei 179—180° schmelzen. 2. $(CH_3)_2C_2H_5 \cdot SJ \cdot CdJ_2$. Feine, bei 98—99° schmelzende Nadeln.

Goldsalz, $(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, bei 240—44° schmelzende Nadeln.

Platinsalz, $2(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, welche dem regulären System angehören. Schmilzt zwischen 208° und 218° je nach der Art des Erhitzens.

Quecksilbersalz, 1. $(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot 2HgCl_2$. Weisse, bei 118—119° schmelzende Nadeln. 2. $(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot 6HgCl_2$. Kleine, bei 199—200° schmelzende Krystalle.

Oxaethylmercaptan, Thioäthylenglycol (70), $\begin{matrix} CH_2SH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Aethylenchlorhydrin. In Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit. Wird durch Salpetersäure zu Isäthionsäure oxydirt.

Oxäthylsulfid, Thiodiglycol (89), $S{<}^{C_2H_4OH}_{C_2H_4OH}$. Zur Darstellung mischt man conc. wässeriges Kaliumsulfid mit Aethylenchlorhydrin, dampft bei 100° ein, zieht mit Aether aus und nimmt das Zurückbleibende zur Entfernung von Chlorkalium wiederholt mit Alkohol auf. Geruchloser Syrup. Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid entsteht Thiodiglycolchlorid, $S{<}^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$. Oel, welches unter geringer Zersetzung bei 217° siedet und in Eiswasser zu langen Prismen erstarrt. Sehr giftig.

Aethyläther (90), $\begin{matrix} CH_2SC_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Aethylmercaptidkalium auf Aethylenchlorhydrin. Farbloses, bei 184° (corr.) siedendes Oel. Liefert mit Phosphortrichlorid das Chlorid $C_2H_5SC_2H_4Cl$, bei 157° (corr.) siedendes Oel.

Aethylsulfoxyd (53), $(C_2H_5)_2SO$, entsteht bei der Oxydation von Aethylsulfid mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. Dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt. Die salpetersaure Verbindung ist ein Syrup (54). Durch trockenes Chlor (55) wird Chloräthyl und das Chlorid einer gechlorten Aethylsulfinsäure gebildet; durch Einwirkung von Chlor in wässerige Lösung entstehen Chloräthyl, Salzsäure und Aethylsulfonsäurechlorid. Durch rauchende Salpetersäure wird

Aethylsulfon, $(C_2H_5)_2SO_2$, gebildet. Dasselbe entsteht auch bei der Oxydation von Aethylsulfid mit übermangansaurem Kalium, bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Bleidiäthyl (56) und bei der trockenen Destillation von α-Sulfodipropionsäure (57), $(CH_3CHCO_2H)SO_2$. Rhombische Krystalle, welche bei 70° schmelzen. Siedet bei 248°. Löst sich bei 16° in 6·4 Thln. Wasser.

Molecularbrechungsvermögen (52) = 47·53. Wird Diäthylsulfon (55) mit Jodtrichlorid auf 140—150° erhitzt, so entstehen Trichloräthan, Tetrachloräthan, Chloräthylsulfon, $C_4H_9ClSO_2$, und Sulfurylchlorid; mit überschüssigem Jodtrichlorid wird Perchloräthan und Sulfurylchlorid gebildet.

Methyläthylsulfon (58), $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}SO_2$. Durch Oxydation des Methyläthylsulfids dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 36° schmelzenden Nadeln und siedet unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht, schwer in kaltem Aether löslich.

Aethylsulfonäthylalkohol (101), $\begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\|\\CH_2OH\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Kali auf Aethylendiäthylsulfon.

$$\begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\|\\CH_2SO_2C_2H_5\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\|\\CH_2OH\end{matrix} + C_2H_5SO_2K.$$

Dickes Oel, welches im Exsiccator fest wird. Die Benzoylverbindung, $\begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\|\\CH_2OCOC_6H_5\end{matrix}$, krystallisirt in kleinen, bei 118° schmelzenden Nadeln.

Aethylsulfinsäure, $C_2H_5SO_2H$. Das Natriumsalz (111) entsteht durch Oxydation von Natriummercaptid mittelst Sauerstoff; das Zinksalz (110) resp. Bleisalz (112) durch Einwirkung von SO_2 auf Zinkäthyl oder Bleiäthyl. In Wasser leicht löslicher Syrup, welcher durch Oxydation mit Salpetersäure Aethylsulfonsäure und Aethylsulfon liefert.

Natriumsalz, $C_2H_5SO_2Na$. Krystallinisch.

Bariumsalz, $(C_2H_5SO_2)_2Ba$. Krystallrinden.

Kupfersalz, $(C_2H_5SO_2)_2Cu$. Krystallisirt mit Wasser. Grüne Krystallkrusten.

Zinksalz, $(C_2H_5SO_2)_2Zn + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen.

Silbersalz, $C_2H_5SO_2Ag$. Glänzende Blättchen.

Propylmercaptane, C_3H_7SH. 1. Normalpropylmercaptan (71), $CH_3CH_2CH_2SH$. Wasserhelle, bei 67—68° siedende Flüssigkeit.

Quecksilbersalz, $(C_3H_7S)_2Hg$, krystallisirt in farblosen, bei 68° schmelzenden Blättchen.

N-Propylsulfid (72), $(CH_3CH_2CH_2)_2S$. Flüssigkeit, welche bei 130—135° siedet. Spec. Gew. 0·814 bei 17°.

N-Propyldisulfid (73), $(CH_3CH_2CH_2)_2S$. Siedet bei 192·5°.

N-Propylsulfon (74), $(CH_3CH_2CH_2)_2SO_2$, entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Propylsulfoxyd. Bei 29—30° schmelzende Krystalle.

2. Isopropylmercaptan (75), $(CH_3)_2CHSH$. Siedet bei 57—60°. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Isopropylsulfonsäure.

Isopropylsulfid (76), $[(CH_3)_2CH]_2S$. Siedet unter 763·1 Millim. Druck bei 120·5°.

Methylisopropylsulfid (66), $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}S$, aus Natriumisopropylmercaptid und Methyljodid dargestellt, siedet bei 93—95°.

Isopropyldisulfid (66, 73), $[(CH_3)_2CH]_2S_2$. Siedet bei 174·5°.

Isopropylsulfon (76). Krystallinische, bei 36° schmelzende Masse.

Dioxypropylmercaptan, Monothioglycerin (61), $CH_2(OH)CH(OH)CH_2SH$, entsteht durch Kochen von Monochlorhydrin mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Zähflüssiges Oel, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser. Spec. Gew. = 1·295 bei 14·4°. Beim Erhitzen auf 125° tritt Zersetzung ein. Mit Metallsalzen entstehen Niederschläge.

Butylmercaptane, C_4H_9SH. 1. Normalbutylmercaptan (77, 78), $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$, siedet bei 97—98°. Spec. Gew. = 0·858 bei 0°.

N-Butylsulfid (78), $(C_4H_9)_2S$, siedet bei 182°. Spec. Gew. = 0·8532 bei 0°.

N-Butylsulfoxyd (78), $(C_4H_9)_2SO$. Bei 32° schmelzende Nadeln.

N-Butylsulfon (78), $(C_4H_9)SO_2$. Krystallplatten, welche bei 43·5° schmelzen.

2. Isobutylmercaptan (24), $(CH_3)_2CHCH_2SH$, siedet unter 754 Millim. Druck bei 86·6—87·8° (corr.). Spec. Gew. = 0·83573 bei 20°/4°. Molekularbrechungsvermögen (24) ist bestimmt.

Isobutylsulfid (75), $(C_4H_9)_2S$, siedet unter 752 Millim. Druck bei 170·5°. Spec. Gew. = 0·8363 bei 10°.

Isobutylsulfoxyd (75), $(C_4H_9)SO$. Nadeln, welche bei 68·5° schmelzen.

Isobutylsulfon (75), $(C_4H_9)SO_2$. Dicke Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 17° schmilzt. Siedet unzersetzt bei 265°.

Isobutylsulfinsäure (113), $(CH_3)_2CHCH_2SO_2H$, aus Isobutylsulfonsäurechlorid und Zinkstaub dargestellt, ist flüssig.

Zinksalz, $[(CH_3)_2CHCH_2SO_2]_2Zn$, krystallisirt in Blättchen (aus Alkohol). In kaltem Wasser und Alkohol wenig, reichlich in heissem löslich.

3. Secundärbutylmercaptan (79), $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHSH$. Siedet bei 84—85°. Spec. Gew. = 0·8299 bei 17°. Quecksilbersalz schmilzt bei 189°.

S-Butylsulfid, $(C_4H_9)_2S$, siedet bei 165°. Spec. Gew. = 0·8317 bei 23°.

Isoamylmercaptan (24, 80), $(CH_3)_2CHCH_2SH$, siedet unter 763 Millim. Druck bei 116·6—118° (corr.). Spec. Gew. = 0·83475 bei 20°/4°.

Isoamylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$, siedet unter 754 Millim. Druck bei 114·2—115° (24), unter 754·7 Millim. Druck bei 213—214° (75). Spec. Gew. = 0·84314 bei 20°/4°.

Isoamyldisulfid (73), $(C_5H_{11})_2S_2$, siedet bei 250°. Spec. Gew. = 0·918 bei 19°.

Methylisoamylsulfid (63, 66), $\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}S$, aus Natriumamylmercaptid und Jodmethyl dargestellt, siedet bei 136—138°.

Aethylisoamylsulfid (76), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}S$, siedet unter 754 Millim. Druck bei 159·7—160·1°.

Aethylisoamyldisulfid (63), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}S_2$. Durch Einwirkung von Brom auf gleiche Moleküle Aethyl- und Amylmercaptan dargestellt, ist ein dünnflüssiges Oel. Nicht unzersetzt destillirbar.

Isoamylsulfoxyd (76), $(C_5H_{11})_2SO$. Farblose, bei 37° schmelzende Krystalle.

Isoamylsulfon (76), $(C_5H_{11})_2SO_2$. Büschelförmig gruppirte Nadeln, welche bei 31° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 295°. Liefert beim Erhitzen mit Jodtrichlorid (81) Mono- und Dichlorisoamylsulfon.

Aethylisoamylsulfoxyd (76), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}SO$. Dicke, goldgelbe Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt.

Aethylisoamylsulfon (76), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}SO_2$. Dicke, farblose, in einer Kältemischung krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche bei 13·5° wieder schmilzt. Siedet bei 270°. Spec. Gew. = 1·0315 bei 18°.

Hexylmercaptane, $C_6H_{13}SH$. 1. Aus Chlorhexan (82) (aus Steinöl) und Kaliumsulfhydrat dargestellt, siedet bei 145—148°. Das Sulfid siedet bei 230°.

2. $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHSH$, aus secundärem Hexyljodid (83) (aus Mannit) dargestellt, siedet bei 142° (corr.). Spec. Gew. = 0·8856 bei 0°. Quecksilbersalz ist flüssig.

Cetylmercaptan (85), $C_{16}H_{33}SH$. Bei 50·5° schmelzende Krystallmasse. Das Sulfid bildet bei 57·5° schmelzende Blättchen.

Myricylmercaptan (84), $C_{30}H_{62}SH$. Gelbliches, amorphes, bei 94·5° schmelzendes Pulver.

Allylmercaptan, $CH_2=CH-CH_2SH$ (Ber. 1, pag. 492).

Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$ (Ber. 1, pag. 492).

Allyltrisulfid, $(C_3H_5)_2S_3$ (Ber. 1, pag. 492).

Disulfhydrate.

Methylendisulfhydrat (100), $CH_2<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$. Der Aethyläther des nicht be-

kannten Methylendisulfhydrats entsteht bei der Einwirkung von Kaliummercaptid auf Chloroform.

$$CHCl_3 + 2C_2H_5SK + H_2O = CH_2Cl_2 + KCl + KOH + (C_2H_5)_2S_2,$$

$$CH_2Cl_2 + 2C_2H_5SK = 2KCl + CH_2{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}.$$

Derselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure das

Methylendiäthylsulfon (100), $CH_2{<}{SO_2C_2H_5 \atop SO_2C_2H_5}$, welches aus Wasser in glänzenden, bei 104° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Giebt mit Bromwasser das Dibrommethylendiäthylsulfon, $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$, glänzende, bei 131° schmelzende Nadeln.

Aethylenmercaptan, Aethylendisulfhydrat, Dithioäthylenglycol, $\begin{matrix} CH_2SH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Natrium- resp. Kaliumsulfhydrat auf Aethylenbromid (88, 89) und zwar neben Polythioäthylenglycolen.

Darstellung (89). 45 Grm. Aetznatron werden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und der Lösung 50 Grm. Aethylenbromid zugefügt. Nach Beendigung der stürmischen Reaction wird einige Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt, sofort mit Aether ausgezogen und das zurückbleibende Oel fractionirt.

Farbloses, bei 146° siedendes Oel. Spec. Gew. = 1·123 bei 23·5°. In Alkohol und Alkalien löslich. Bildet Salze.

Aether. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Natriummercaptiden auf Aethylenbromid (91).

$$C_2H_4Br_2 + 2CH_3SNa = 2BrNa + C_2H_4{<}{SCH_3 \atop SCH_3}.$$

Eine Klasse von Aethylenmercaptanäthern (90), welche ein Alkoholradikal der Reihe C_nH_{2n+1} und das Radikal C_2H_3 enthalten, entstehen durch Kochen der Jodalkyladditionsprodukte des Diäthylendisulfids mit Natronlauge oder Silberoxyd. Sie werden Sulfurane (90) genannt.

$$S{<}{C_2H_4 \atop C_2H_4}{>}S{<}{CH_3 \atop J} = JH + \begin{matrix} CH_2 - SCH_3 \\ | \\ CH_2 - SC_2H_3 \end{matrix}$$

Methylsulfuran.

$$S{<}{C_2H_4 \atop C_2H_4}{>}S{<}{C_2H_5 \atop J} = JH + \begin{matrix} CH_2 - SC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - SC_2H_3 \end{matrix}$$

Aethylsulfuran.

Dieselben Aether entstehen durch Einwirkung von Kalilauge auf Chloräthylenmercaptanäther, z. B.

$$C_2H_4{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_4Cl} + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4{<}{SC_2H_5 \atop C_2H_3}.$$

Dimethyläther (91), $C_2H_4{<}{SCH_3 \atop SCH_3}$. Bei 183° siedende Flüssigkeit.

Diäthyläther (89, 91), $C_2H_4{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}$. Siedet bei 210—212°. Spec. Gew. = 0·98705 bei 15°. Giebt bei der Einwirkung von Jodäthyl Triäthylsulfinjodid (92)

$$C_2H_4{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5} + JC_2H_5 = C_2H_4S + (C_2H_5)_3SJ.$$

Monäthyläther (90), $C_2H_4{<}{SC_2H_5 \atop SH}$. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloräthylsulfid, ${C_2H_5 \atop C_2H_4Cl}{>}S$. Der Aether

siedet bei 188° (corr.). Wird das Kaliumsalz des Monäthyläthers mit Aethylenchlorhydrin behandelt, so entsteht die bei 278° siedende Verbindung $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_4OH\end{smallmatrix}$. Dieselbe liefert mit Phosphortrichlorid das Chlorid, $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_4Cl\end{smallmatrix}$, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, in Eiswasser zu Krystallen erstarrt. Zersetzt sich bei der Destillation im Chloräthyl und Diäthylendisulfid.

Diamyläther (91), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_5H_{11}\\SC_5H_{11}\end{smallmatrix}$. Siedet bei 245—255°.

Methylvinyläther, Methylsulfuran, $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SCH_3\\SC_2H_3\end{smallmatrix}$, entsteht durch Kochen von Jodmethyldiäthylendisulfid mit Silberoxyd (92) oder Natronlauge (89). Oel, welches bei 192—193° siedet.

Aethylvinyläther, Aethylsulfuran (89, 90), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_3\end{smallmatrix}$, entsteht durch Kochen von Jodäthyldiäthylendisulfid mit Natronlauge oder durch Erhitzen der Verbindung $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_4Cl\end{smallmatrix}$ mit Kalilauge. Siedet bei 215°. Spec. Gew. = 1·0254 bei 7·5°; 0·0197 bei 15°. Durch Einwirkung von Jodäthyl wird Triäthylsulfinjodid und Diäthylendisulfid (92) gebildet. Das Quecksilberdoppelsalz, $2\left(C_2H_4<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_3\end{smallmatrix}\right)\cdot 2HgCl_2\cdot Hg_2Cl_2$, ist ein weisser Niederschlag und schmilzt zwischen 60—70°. Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln. Es explodirt gegen 340°.

Aethylendiäthylsulfoxyd (58), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SOC_2H_5\\SOC_2H_5\end{smallmatrix}$, entsteht durch Oxydation von Aethylenmercaptandiäthyläther. Krystallschuppen, welche bei 170° schmelzen. Die Salpetersäureverbindung $C_2H_4(SOC_2H_5)_2\cdot NO_3H$ ist ein Syrup.

Aethylendimethylsulfon (101), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SO_2CH_3\\SO_2CH_3\end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Brommethyl auf äthylendisulfinsaures Natrium. Perlmutterglänzende Schüppchen, welche bei 190° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem und in Alkohol.

Aethylendiäthylsulfon, $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Bromäthylen auf äthylsulfinsaures Natrium (101), durch Einwirkung von Bromäthyl auf äthylendisulfinsaures Natrium (101) und durch Oxydation von Aethylendiäthylsulfid (58) mit Kaliumpermanganat. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 136·5° schmelzenden Nadeln. Siedet unzersetzt. In kaltem Alkohol und in Wasser schwer, leicht in heissem löslich. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht äthylsulfinsaures Natrium und Alkohol. Durch Kali wird Aethylsulfonäthylalkohol, $\begin{matrix}CH_2-SO_2C_2H_5\\|\\CH_2OH\end{matrix}$, und äthylsulfinsaures Kalium gebildet.

Aethylendinormalpropylsulfon (101), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SO_2C_3H_7\\SO_2C_3H_7\end{smallmatrix}$. Perlmutterglänzende, säulenförmige Krystalle, welche bei 155° schmelzen.

Aethylendiamylsulfon (91), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SO_2C_5H_{11}\\SO_2C_5H_{11}\end{smallmatrix}$. In Wasser schwer lösliche Tafeln, welche bei 145—150° schmelzen.

Aethylendisulfinsäure (101), $C_2H_4<\begin{smallmatrix}SO_2H\\SO_2H\end{smallmatrix}$. Die Säure ist nur in Verbindung mit Basen beständig. Das Zinksalz entsteht durch Einwirkung von Zink-

staub auf Aethylendisulfonsäurechlorid, und giebt durch Behandlung mit kohlensaurem Natrium das Natriumsalz.

Natriumsalz, $C_2H_4<\begin{matrix}SO_3Na\\SO_2Na\end{matrix} + 4H_2O$. Kleine, farblose Blättchen, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich. Wird bei 110° wasserfrei.

Zinksalz, $C_2H_4<\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}>Zn$. Fettglänzende, farblose Blättchen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Diäthylendisulfid (93, 95, 96), $S<\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}>S$. Dasselbe entsteht durch mehrstündiges Kochen des amorphen, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium erhaltenen polymeren Diäthylensulfids mit Phenol (96). Es scheidet sich nach dem Erkalten und Entfernen des Phenols mit Natronlauge ab und wird durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge und fractionirte Destillation rein erhalten. Es entsteht auch beim Erhitzen von Aethylenquecksilbermercaptid mitAethylenbromid auf 150°

Grosse Nadeln oder Prismen, welche bei 111—112° schmelzen. Siedet bei 199—200°. Dampfdichte = 4·121 (ber. 4·155). Dem Naphtalin in seinen Eigenschaften ähnlich. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Alkohol, Aether und besonders Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Brom und Jod entstehen die Verbindungen $C_4H_8S_2Br_4$ und $C_4H_8S_2J_4$, von denen letztere schwarze, bei 132—133° schmelzende Nadeln bildet.

Salze (93). Quecksilbersalze, $C_4H_8S_2 \cdot HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag $C_4H_8S_2 \cdot HgJ_2$. Mikroskopische Krystalle.

Silbersalz, $3C_4H_8S_2 \cdot 4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle.

Jodmethyldiäthylendisulfid (96, 97), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>S \cdot CH_3J$, wird durch Erhitzen der beiden Componenten dargestellt und bildet rhombische, bei 225° schmelzende Krystalle. Bildet ein Perjodid, $C_4H_8S_2 \cdot CH_3J \cdot J_2$, welches in rothen, bei 92—93° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Wird durch Chlorsilber in

Chlormethyldiäthylendisulfid (97), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>SCH_3Cl$, umgewandelt. Bei 175° schmelzende Krystalle. Bildet gut krystallisirende Doppelsalze.

Hydroxyd (97), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>SCH_3OH$, ist nur in verdünnter Lösung, welche durch Behandlung von Jodmethyldiäthylendisulfid mit Silberoxyd entsteht, beständig. Beim Eindampfen entsteht unter Wasserabspaltung Methylsulfuran, $C_2H_4<\begin{matrix}SCH_3\\C_2H_3\end{matrix}$.

Das Pikrat, $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$, krystallisirt in goldgelben, bei 192—193° schmelzenden Nadeln.

Dijodmethyldiäthylendisulfid (96, 97), $CH_3JS<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>SCH_3J$, krystallisirt aus Wasser in derben, bei 207—208° schmelzenden Nadeln. Wird durch Chlorsilber in das Chlorid übergeführt, welches gut krystallisirende Salze und Doppelsalze bildet.

Jodäthyldiäthylendisulfid (96), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>S \cdot C_2H_5J$. Krystalle. Das Dijodäthyladditionsprodukt ist ebenfalls krystallinisch.

Benzylchloriddiäthylendisulfid (97), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>SC_6H_5CH_2Cl$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 143° schmelzenden Nadeln.

Benzylbromiddiäthylendisulfid (97), $S<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>SC_6H_5CH_2Br$, krystallisirt aus Wasser in schwach gelben Nadeln. Zersetzt sich bei 145°.

Benzyljodiddiäthylendisulfid (97), $S\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_2H_4>}{<C_2H_4>}SC_6H_5CH_2J$, bildet rhombische, bei 146° schmelzende Krystalle.

Diäthylendisulfoxyd (93, 94), $SO\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_2H_4>}{<C_2H_4>}SO$, durch Behandlung von Diäthylendisulfidchlorid resp. Bromid mit Wasser oder durch Oxydation von Diäthylendisulfid mit rauchender Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in Rhomboëdern, welche sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. In Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich.

Diäthylendisulfon, $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_2H_4>}{<C_2H_4>}SO_2$, entsteht durch längeres Erhitzen von Diäthylendisulfid mit rauchender Salpetersäure auf 150° und durch Einwirkung von Bromäthylen auf äthylensulfinsaures Natrium (101). Kleine, in Wasser unlösliche Krystalle. Wenig löslich in Salpetersäure. Löslich in Kalilauge und Barytwasser.

Polymeres Aethylensulfid (89), $(C_2H_4S)x$, existirt in zwei Modificationen, von denen die eine, wie schon erwähnt, beim Kochen mit Phenol in Diäthylendisulfid gespalten wird, während die andere nicht spaltbar ist. Die spaltbare Modification entsteht beim allmählichen Vermischen von Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium und durch Behandlung von Aethylenmercaptannatrium, welches mit wenig Alkohol übergossen ist, mit der nöthigen Menge Aethylenbromid, welche auf einmal, ohne Abkühlung zugesetzt wird. Die nicht spaltbare Modification entsteht durch längeres Kochen von Aethylenbromid mit conc. wässeriger Schwefelkaliumlösung und durch Kochen von Thiodiglycolchlorid, $S\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_2H_4Cl}{<C_2H_4Cl}$, mit Schwefelkaliumlösung. Beide sind weisse, amorphe, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Pulver.

Diäthylentetrasulfid (59, 107), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<S_2>}{<S_2>}C_2H_4$. Dasselbe wird durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Sulfurylchlorid und Hydroxylamin auf Aethylenmercaptan und durch Erwärmen (66) von Thiobenzolsulfonsäureäthylenäther mit Kali gebildet.

$$2C_4H_4(SH)_2 + NH_2OH = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<S_2>}{<S_2>}C_2H_4 + H_2O + NH_3,$$

$$3\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5SO_2)_2}{C_2H_4}S_2 + 8KOH = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<S_2>}{<S_2>}C_2H_4 + C_2H_4(SO_2K)_2 + 6C_6H_5SO_2K + 4H_2O.$$

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, schneeweisses, amorphes Pulver, welches bei 141° sintert und bei 151—152° schmilzt. Mit Brom entsteht das Additionsprodukt $C_4H_8S_4Br_8$, welches braune Krystalle bildet. Durch Salpetersäure wird das Tetrasulfid zu Aethylendisulfinsäure oxydirt.

Aethylidendisulfhydrat, $CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{<SH}{<SH}$. Es sind nur Aether desselben bekannt.

Aethyläther, Aethylmercaptol (98), $CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{<SC_2H_5}{<SC_2H_5}$, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in ein Gemisch von 2 Mol. Aethylmercaptan und 1 Mol. Aldehyd. Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Aethylidendiäthylsulfon (99), $CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{<SO_2C_2H_5}{<SO_2C_2H_5}$, durch Oxydation des vorigen und der α-Dithioäthylpropionsäure dargestellt, krystallisirt in langen, farblosen Tafeln, welche bei (106) 75—78° schmelzen. Siedet unzersetzt. In

Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol und Aether löslich. Durch Einwirkung von Brom entsteht das Bromid, $CH_3CBr{<}{SO_2C_2H_5 \atop SO_2C_2H_5}$, schmilzt bei 115°. In dem Aethylidendiäthylsulfon kann das Wasserstoffatom der Gruppe CH (106) durch Natrium ersetzt werden.

Aethylidenäthylendisulfid (107), $CH_3CH{<}{S-CH_2 \atop S-CH_2}$ (ring), wird aus Aldehyd und Aethylenmercaptan dargestellt. Farbloses, bei 172—173° siedendes Oel. Das Sulfon, $CH_3CH{<}{SO_2-CH_2 \atop SO_2-CH_2}$ (ring), krystallisirt in langen, bei 198° schmelzenden Nadeln.

Diäthylidentetrasulfid (59), $CH_3CH{<}{S_2 \atop S_2}{>}CHCH_3$, durch Oxydation des Thialdins mit Jod dargestellt, ist ein amorpher Körper.

Oxypropylenmercaptan, Dithioglycerin (61), $CHOH{<}{CH_2SH \atop CH_2SH}$, aus Dichlorhydrin und Kaliumsulfhydrat dargestellt, ist eine zähe Flüssigkeit. Zersetzt sich bei 130°. Spec. Gew. = 1·342 bei 14·8°. In Wasser kaum, in absolutem Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich. In Kalilauge löslich und durch Kohlensäure wieder fällbar. Giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Dithiäthyldimethylmethan (89, 102), $(CH_3)_2C{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Aceton und Aethylmercaptan (letzteres im Ueberschuss). Stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 190 bis 191° unzersetzt siedet. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Jodmethyl zu einer krystallinischen Verbindung.

Diäthylsulfondimethylmethan (100), $(CH_3)_2C{<}{SO_2C_2H_5 \atop SO_2C_2H_6}$, entsteht durch Oxydation des vorigen mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure. Es bildet sich auch beim Behandeln von Aethylidendiäthylsulfon mit Jodmethyl und Natrium (106). Dicke Prismen, welche bei 130—131° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung gegen 300°. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Ziemlich leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Wird unter der Bezeichnung Sulfonal als Schlafmittel angewandt. Als Schmelzpunkt desselben wird 125·5° angegeben.

Propylensulfid (83), $(C_3H_6S)_x$. Dasselbe entsteht durch Behandlung von Propylenbromid mit alkoholischem Natriumsulfid. Weisses, amorphes Pulver.

Trimethylensulfid (96), $\left(CH_2{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}S\right)_x$, entsteht durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Trimethylenbromid. Weisses, nicht spaltbares Pulver.

Aethylenpropylendisulfid (89), $\left(S{<}{C_2H_4 \atop C_2H_3CH_3}{>}S\right)_x$. Durch Einwirkung von Aethylenmercaptan auf Dibrompropylen, $CH_2BrCHBrCH_3$, dargestellt, ist ein schneeweisses, nicht spaltbares Pulver.

Aethylenpropylidendisulfid (107), ${CH_3CH_2 \atop H}{>}C{<}{S \atop S}{>}C_2H_4$, siedet bei 191—192°. Das Sulfon schmilzt bei 124°.

Dimethylmethylenäthylendisulfid (107), ${CH_3 \atop CH_3}{>}C{<}{S \atop S}{>}C_2H_4$, ist ein farbloses, bei 171° siedendes Oel. Das Sulfon, ${CH_3 \atop CH_3}{>}C{<}{SO_2 \atop SO_2}{>}C_2H_4$, krystallisirt in dicken, bei 232° schmelzenden Nadeln. Siedet unzersetzt.

Tetramethylmethylendisulfon (105), $(CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<SO_2>}{<SO_2>}C(CH_3)_2$, entsteht durch Oxydation von Duplothiaceton, $C_6H_{12}S_2$, mit Kaliumpermanganat. Feine, weisse Nadeln, welche sich bei 170° gelb färben und bei 220—225° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Amylensulfid, $C_5H_{10}S$, wird durch Reduction von Amylenchlorosulfid, $(C_5H_{10}ClS)_2$, mit Zink und Alkohol dargestellt. Bei 200° siedende Flüssigkeit (103). Spec. Gew. = 0·907 bei 13°.

Durch allmählich gesteigertes Erhitzen von 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol. Schwefelkohlenstoff (104) entsteht die braune Verbindung $C_5H_{10}S_2Zn$, welche bei der trockenen Destillation und beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff das Oel $C_5H_{10}S$ liefert. Siedet bei 130—150°. Dampfdichte = 3·2 (ber. 3·5). Giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Amylendisulfinsäure (114), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}C(SO_2H)_2$. Das Zinksalz entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Trichlormethansulfinsäurechlorid. Dickflüssige, gelbe Masse.

Kaliumsalz, $C_5H_{10}(SO_2K)_2 + 2H_2O$. Zerfliessliche Nadeln.

Bariumsalz, $C_5H_{10}(SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Glänzende Schuppen.

Bleisalz, $C_5H_{10}(SO_2)_2Pb$. Weisse Blättchen.

Zinksalz, $C_5H_{10}(SO_2)_2Zn + 4H_2O$. Grosse Blättchen oder Schuppen.

Diäthylsulfonpropylmethylmethan (100), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Durch Oxydation des entsprechenden Mercaptanäthers dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen, bei 86° schmelzenden Nadeln oder Blättern. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Trithioglycerin (61), $C_3H_5(SH)_3$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Trichlorhydrin. Spec. Gew. = 1·391 bei 14·4°. In absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° unter Entstehung von Schwefelwasserstoff und $C_3H_6S_2$. Giebt Salze.

Aethenyltrisulfid (62), $CH_3C \equiv S_3 \equiv CCH_3$, bildet sich bei 12stündigem Stehen von Thiacetsäure mit Chlorzink und zwar neben Essigsäure und Schwefelwasserstoff.

$$4CH_3COSH = 2CH_3CSSH + 2CH_3COOH,$$
$$2CH_3CSSH = C_4H_6S_3 + H_2S.$$

Krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen, welche bei 224—225° schmelzen und über den Schmelzpunkt erhitzt sublimiren. Gegen 300° tritt Zersetzung ein. In Wasser unlöslich, in Aether und Chloroform leicht löslich, in heissem Alkohol schwer löslich. Wird beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° nur wenig verändert.

Glyoxaläthylenmercaptol (107), $C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>CH-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C_2H_4$, krystallisirt in flachen Blättern, welche bei 133° schmelzen. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, schwieriger in Alkohol löslich.

Aromatische Mercaptane.*)

Thiophenol, Phenylsulfhydrat, C_6H_5SH. Dasselbe entsteht durch

*) 1) KEKULÉ u. SZUCH, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 193. 2) SCHMIDT, Ber. 11, pag. 1173. 3) FRIEDEL u. CRAFTS, Ber. 12, pag. 289. 4) KEKULÉ, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 194. 5) VOIGT,

Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol (1), durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein warmes Gemisch von Benzol und Chlorschwefel (2), durch Kochen

Ann. 119, pag. 142. 6) STADLER, Ber. 17, pag. 2075, 2080. 7) OTTO, Ber. 9, pag. 1587; 10, pag. 939. 8) BAUMANN, Ber. 18, pag. 886. 9) BECKMANN, Journ. pr. Chem. 17, pag. 457. 10) OTTO u. RÖSSING, Ber. 19, pag. 3132. 11) OTTO u. RÖSSING, Ber. 20, pag. 189. 12) ESKALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 1787 u. ff. 13) EVERLÖF, Ber. 4, pag. 717. 14) BAUMANN, Ber. 19, pag. 2803 u. ff. 15) OTTO, Ber. 18, pag. 154 u. ff. 16) MICHAEL u. PALMER, Ber. 18 (R), pag. 65. 17) OTTO, Ber. 13, pag. 1274. 18) FOCK, Ber. 19, pag. 1230. 19) OTTO, Journ. pr. Chem. 30, pag. 171 u. ff. 20) Ders., Journ. pr. Chem. 30, pag. 321 u. ff. 21) GABRIEL, Ber. 10, pag. 185. 22) MICHLER, Ann. 176, pag. 177. 23) OTTO u. RÖSSING, Ber. 19, pag. 1229. 24) CLAËSSON, Ber. 8, pag. 120; Bull. soc. chim. 23, pag. 441. 25) GABRIEL, Ber. 12, pag. 1639. 26) BAUMANN, Ber. 18, pag. 258 u. ff. 27) ESKALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 1787. 28) BAUMANN u. PREUSSE, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 309 u. ff.; Ber. 14, pag. 2701. 29) CLAËSSON, Ber. 4, pag. 712; 8, pag. 120. 30) GABRIEL, Ber. 14, pag. 833. 31) MICHAEL u. PALMER, Am. chem. Journ. 7, pag. 66. 32) OTTO, Ann. 143, pag. 109. 33) JAFFÉ, Ber. 12, pag. 1092. 34) BAUMANN, Ber. 17 (R.), pag. 256. 35) BAUMANN, Ber. 18, pag. 883 u. ff. 36) Ders., Ber. 15, pag. 1732. 37) WILLIGERODT, Ber. 18, pag. 328. 38) Ders., Ber. 18, pag. 331. 40) Ders., Ber. 17 (R.), pag. 352. 41) Ders., Ber. 17 (R.), pag. 353. 42) AUSTEN u. SMITH, Ber. 19 (R.), pag. 546. 43) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 197, pag. 75 u. ff. 44) HOFMANN, Ber. 13, pag. 20. 45) Ders., Ber. 12, pag. 2359 u. ff. 46) Ders., Ber. 20, pag. 2251 u. ff. 47) Ders., Ber. 20, pag. 1788 u. ff. 48) Ders., Ber. 13, pag. 1223 u. ff. 49) Ders., Ber. 13, pag. 18. 50) Ders., Ber. 13, pag. 14. 51) Ders., Ber. 12, pag. 1126 u. ff. 52) Ders., Ber. 13, pag. 16. 53) Ders., Ber. 13, pag. 9—14. 54) JACOBSEN, Ber. 19, pag. 1811. 55) HOFMANN, Ber. 13, pag. 21—22. 56) Ders., Ber. 20, pag. 1788. 57) Ders., Ber. 20, pag. 2251. 58) Ders., Ber. 13, pag. 17. 59) GLUTZ u. SCHRANK, Journ. pr. Chem. 2, pag. 224. 60) BIEDERMANN, Ber. 8, pag. 1675. 61) ALLERT, Ber. 14, pag. 1434. 62) MERZ u. WEITH, Ber. 19, pag. 1570 u. ff. 63) STENHOUSE, Ann. 140, pag. 288. 64) KRAFFT, Ber. 7, pag. 385. 65) GRÄBE u. MANN, Ber. 15, pag. 1683. 66) KRAFFT, Ber. 7, pag. 1164. 67) MERZ u. WEITH, Ber. 4, pag. 384 u. ff. 68) SCHMIDT, Ber. 11, pag. 1168 u. ff. 69) TURSINI, Ber. 17, pag. 586. 70) HOLZMANN, Ber. 20, pag. 1636. 71) VOGT, Ann. 119, pag. 148; OTTO, ibid. 143, pag. 213. 72) KEKULÉ, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 194—95. 73) STENHOUSE, Ann. 149, pag. 250. 74) OTTO u. BECKURTS, Ber. 11, pag. 2061—70. 75) HÜBNER u. ALSBERG, Ann. 156, pag. 327—30. 76) OTTO u. DREHER, Ann. 154, pag. 178. 77) OTTO u. SCHILLER, Ber. 9, pag. 1589. 78) WHEELER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 436. 79) OTTO, Ann. 143, pag. 111. 80) MERZ u. WEITH, Ber. 19, pag. 1570. 81) COLBY u. LOUGHLIN, Ber. 20, pag. 195. 82) MITSCHERLICH, Ann. 12, pag. 208. 83) KNAPP, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 41. 84) STENHOUSE, Ann. 146, pag. 290. 85) OTTO, Ber. 18, pag. 248. 86) FREUND, Ann. 120, pag. 81. 87) OTTO, Ber. 19, pag. 2418. 88) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. Chem. phys. (6) 10, pag. 414. 89) OTTO u. GRUBER, Ann. 149, pag. 180. 90) GERICKE, Ann. 100, pag. 208. 91) SCHMID und NÖLTING, Ber. 9, pag. 79. 92) WENGHÖFER, Journ. pr. Chem. 16, pag. 459. 93) HÜBNER u. POST, Ann. 169, pag. 30 u. ff. 94) VALLIN, Ber. 19, pag. 2953. 95) HESS, Ber. 14, pag. 488. 96) CRAFTS, Ber. 19, pag. 3130. 97) JAWORSKY, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 222. 98) OTTO, Ber. 13, pag. 1277. 99) OTTO, Ber. 12, pag. 1176. 100) TRUHLAR, Ber. 20, pag. 664 u. ff. 101) OTTO, Ber. 13, pag. 1272. 102) OTTO, Journ. pr. Chem. 30, pag. 354 u. ff. 103) GABRIEL, Ber. 14, pag. 834. 104) OTTO u. GRUBER, Ann. 154, pag. 193. 105) MICHAEL u. ADAIR, Ber. 10, pag. 583; 11, pag. 116. 106) OTTO, Ber. 12, pag. 1177. 107) BEILSTEIN u. KÖGLER, Ann. 137, pag. 322. 108) RADLOFF, Ber. 11, pag. 32. 109) HOLTMEYER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 686. 110) GLUTZ, Ann. 147, pag. 52 u. ff. 111) ANNAHEIM, Ann. 172, pag. 36. 112) Ders., Ber. 9, pag. 1148. 113) Ders., Ber. 11, pag. 1668. 114) Ders., Ber. 9, pag. 660. 115) Ders., Ber. 7, pag. 436. 116) FITTICA, Ann. 172, pag. 325. 117) FLEISCHER u. KEKULÉ, Ber. 6, pag. 934. 118) FLESCH, Ber. 6, pag. 478. 119) RODENBURG, Ber. 6, pag. 669. 120) BECHLER, Journ. pr. Chem. 8, pag. 167. 121) JACOBSEN u. SCHNAPAUFF, Ber. 18, pag. 2843. 122) JACOBSEN, Ber. 20, pag. 900. 123) BERNTHSEN, Ann. 230, pag. 77—100. 124) Ders., Ber. 19, pag. 3255. 125) Ders., Ber. 16, pag. 2898. 126) FRÄNKEL,

von Benzol mit Schwefel und Aluminiumchlorid (3), durch trockne Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (4), durch Reduction von Benzolsulfonsäurechlorid (5), durch Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (6) mit Kaliumsulfhydrat im Vacuum. Von allen diesen Reactionen verläuft nur die letztere in glatter Weise; bei den übrigen entstehen ausser dem Thiophenol Nebenprodukte, im wesentlichen Phenylsulfid, Phenyldisulfid, Sulfobenzid und Diphenylensulfid.

Darstellung (7). Man führt zunächst das Benzolsulfonsäurechlorid mittelst Zinkstaub in phenylsulfinsaures Zink über, das rohe Salz wird dann unter Abkühlung in ein Gemisch von Zink und Salzsäure eingetragen, wobei Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfid entstehen. Um letzteres in Thiophenolzink zu verwandeln, fügt man zu der nur noch wenig freie Salzsäure enthaltenden Verbindung Zinkstaub im Ueberschuss, erwärmt, säuert wiederum mit Salzsäure an und destillirt das Sulfhydrat mit Wasserdämpfen ab. Zur Darstellung (6) kleinerer Mengen wird am besten benzolsulfonsaures Natrium mit Kaliumsulfhydrat im Vacuum destillirt.

Lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 172·5° siedet. Spec. Gew. (5) = 1·078 bei 24°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung von Thiophenol in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen erst kirschroth, dann blau. Durch Oxydationsmittel (5) wird es in Phenyldisulfid und Benzolsulfonsäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Phenol. Es verbindet sich unter Wasseraustritt mit Ketonsäuren. Mit Chloral (8) entsteht die Verbindung $CCl_3COH \cdot C_6H_5SH$, welche in grossen, bei 52—53° schmelzenden Tafeln krystallisirt und bei höherer Temperatur in ihre Bestandtheile zerfällt.

Ber. 18, pag. 1845. 127) BERNTHSEN, Ann. 230, pag. 100—136. 128) Ders., Ann. 230, pag. 182—196. 129) BERNTSEN u. GOSKE, Ber. 20, pag. 931. 130) BERNTHSEN, Ann. 230, pag. 175. 131) MÄRKER, Ann. 136, pag. 75 u. ff. 132) Ders., Ann. 140, pag. 87 u. ff. 133) DENNSTEDT, Ber. 11, pag. 2265; 13, pag. 238. 134) OBERMEYER, Ber. 20, pag. 2918. 135) GABRIEL, Ber. 12, pag. 1639. 136) FORST, Ann. 178, pag. 371. 137) SCHÖLLER, Ber. 7, pag. 1274. 138) CAHOURS, Ann. Chem. et phys. (5) 10, pag. 26 u. ff. 139) JACKSON u. WHITE, Ber. 13, pag. 1217. 140) STRAKOSCH, Ber. 5, pag. 698. 141) VOGT u. HENNINGER, Ann. 165, pag. 372. 142) OTTO u. LÜDERS, Ber. 13, pag. 1283. 143) OTTO, Ber. 13, pag. 1277. 144) JACKSON u. HARTSHORN, Ber. 16, pag. 2926. 145) PATSCHKE, Journ. pr. Chem. 2, pag. 418. 146) OTTO, Ber. 19, pag. 2421. 147) KÖRNER und MONSELISE, Ber. 9, pag. 583; Gaz. chim. 6, pag. 142. 148) KLASON, Ber, 20, pag. 355. 149) HAITINGER, Wien. Mon. 4, pag. 165 u. ff. 150) R. u. W. OTTO, Journ. pr. Chem. 36, pag. 401 u. ff. 151) OTTO, Journ. pr. Chem. 36, pag. 499. 152) OTTO, Ber. 19, pag. 1835. 155) ESKALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 2814. 154) BONGARTZ, Ber. 19, pag. 1934. 155) FASBENDER, Ber. 20, pag. 460. 156) OTTO, Ber. 21, pag. 89. 157) KALLE, Ann. 119, pag. 156. 158) SCHILLER u. OTTO, Ber. 9, pag. 1636. 159) FRIEDEL u. KRAFTS, Jahrb. 1878, pag. 739. 160) SCHILLER u. OTTO, Ber. 9, pag. 1585. 161) OTTO, Journ. pr. Chem. 30, pag. 177. 162) PAULY u. OTTO, Ber. 10, pag. 2181. 163) ESKALES, Ber. 18, pag. 893. 164) OTTO u. RÖSSING, Ber. 18, pag. 2493. 165) Dies., Ber. 20, pag. 2275, 166) KÖNIGS, Ber. 11, pag. 615, 1588. 167) OTTO und BRUMMER, Ann. 143, pag. 113. 168) OTTO, Ber. 20, pag. 3337. 169) PAULY, Ber. 9, pag. 1595. 170) OTTO, Ann. 143, pag. 208. 171) LIMPRICHT, Ber. 20, pag. 1238. 172) HEFFTER, Ann. 222, pag. 344. 173) PAYSAN, Ann. 222, pag. 360. 174) OTTO u. GRUBER, Ann. 142, pag. 92. 175) BLOMSTRAND, Ber. 3, pag. 965. 176) OTTO u. GRUBER, Ann. 145, pag. 24. 177) PERL, Ber. 18, pag. 67. 178) OTTO u. LÜDERS, Ber. 13, pag. 1287. 179) YSSEL, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 360. 180) JACOBSEN, Ber. 10, pag. 1009. 181) Ders., Ber. 11, pag. 17. 182) BEKURTS und OTTO, Ber. 11, pag. 2069. 183) RADLOFF, Ber. 11, pag. 32. 184) BONGARTZ, Ber. 21, pag. 478. 185) OTTO, Ber. 21, pag. 658. 186) Ders., Ber. 21, pag. 652. 187) MÖHLAU u. KROHN, Ber. 21, pag. 59. 188) R. und W. OTTO, Ber. 21, pag. 992. 189) FASBENDER, Ber. 21, pag. 1476. 190) R. u. W. OTTO, Ber. 21, pag. 1691. 191) HOLZMANN, Ber. 21, pag. 2056. 192) JACOBSEN, Ber. 19, pag. 1067. 193) Ders., Ber. 21, pag. 2630. 194) OTTO, Journ. pr. Chem. 37, pag. 207.

Salze (5). Bleisalz, $(C_6H_5S)_2Pb$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz. Schwachgelber Niederschlag.

Quecksilbersalz, $(C_6H_5S)_2Hg$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen. $(C_6H_5)SHgCl$. Seideglänzende Krystallblättchen.

Silbersalz, blassgelbes, krystallinisches Pulver.

Aethylphenylsulfid, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}S$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Thiophenolnatrium (9), durch Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Diazobenzolchlorid (6) und durch Destillation von äthylphenylsulfidsulfonsaurem Natrium (6), $C_6H_4\begin{matrix}SO_3Na\\SC_2H_5\end{matrix}$, mit Chlorammonium. Unangenehm riechendes Oel, welches unter 743·5 Millim. Druck bei 204° siedet. Spec. Gew. (9) = 1·0315 bei 10°.

Aethylphenyldisulfid (10), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}S_2$, entsteht neben Aethyldisulfid und Phenyldisulfid beim Versetzen äquivalenter Mengen Thiophenol und Aethylsulfhydrat mit 2 Atomen Brom und neben Aethyldisulfid beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Aethylsulfhydrat auf 100°.

$$C_6H_5SO_2H + 3C_2H_5SH = \begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}S_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}S_2 + 2H_2O.$$

Mercaptanähnlich, im verdünnten Zustande nicht unangenehm riechende, dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Aether mischbar. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (11) zerfällt es in Aethylmercaptid, Phenylmercaptid, äthylsulfinsaures und benzolsulfinsaures Salz.

Allylphenylsulfid (12), $C_6H_5SC\begin{matrix}=CH_2\\-CH_3\end{matrix}$, entsteht bei der trockenen Destillation von Thiophenylisocrotonsäure und ist ein bei 206—210° siedendes Oel von ätherischem Geruche. Giebt mit Brom ein krystallinisches Additionsprodukt.

Aethylendiphenyldisulfid (13), $C_2H_4\begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix}$, aus Thiophenolnatrium und Aethylenbromid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 65° schmelzenden Nadeln.

Dithiophenyldimethylmethan, $(CH_3)_2C\begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix}$, aus Aceton und Thiophenol dargestellt, bildet wasserklare, bei 56° schmelzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether etc.

Dithiophenyldiphenylmethan (35), $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix}$, aus Thiophenol und Benzophenon entstehend, krystallisirt in glänzenden, bei 139° schmelzenden Prismen.

Orthoameisensäurethiophenyläther (21), $CH(SC_6H_5)_3$, durch Kochen von wässrigem Thiophenolnatrium mit Chloroform dargestellt, krystallisirt in kurzen, dicken, bei 39·5° schmelzenden Prismen. In Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Wird durch Natronlauge selbst bei 120° nicht zerlegt; rauchende Salzsäure spaltet ihn bei 100° in Thiophenol und Ameisensäure. Oxydationsmittel erzeugen Phenyldisulfid.

Essigsäurethiophenyläther (22), $CH_3COSC_6H_5$, aus Thiophenol und Acetylchlorid dargestellt, ist ein bei 230° siedendes, unangenehm riechendes Oel. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Thiophenol und Essigsäure.

Thiophenylkohlensäureäthyläther (23), $C_2H_5CO_2SC_6H_5$. Derselbe entsteht neben Thiophenol und Aethylphenylsulfid durch Erhitzen äquivalenter

Mengen von Thiophenolzink und Chlorkohlensäureäther in Benzollösung. Gelbliche, unangenehm mercaptanartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 259—261° siedet. In Wasser unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Natronlauge und alkoholisches Ammoniak bei 130° zerlegt. Durch Kaliumpermanganat und Essigsäure wird der Aether zu Benzolsulfonsäure oxydirt.

Thiophenylessigsäure (24), $CH_2\!<\!{}^{SC_6H_5}_{COOH}$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Thiophenolnatrium auf Monochloressigsäureäther. Er liefert durch Behandlung mit alkoholischem Kalium thiophenylessigsaures Kalium, aus welchem mittelst Salzsäure die freie Säure abgeschieden wird. Werden Thiophenolnatrium und Monochloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so entsteht direkt thiophenylessigsaures Natrium (25). Die Säure krystallisirt in langen, dünnen Prismen, welche bei 43·5° (61—62°) (25) schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Nicht unzersetzt destillirbar. Sonst sehr beständige Säure. Durch Kaliumpermanganat erfolgt Oxydation zu Phenylsulfonessigsäure. Die meist krystallisirenden Salze sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Die Salze (24) der Alkalien und Erdalkalien, des Bleis und Kupfers sind wasserfrei. Das Zinksalz enthält zwei, das Magnesiumsalz drei, das Mangansalz 5 Mol. Wasser.

Aethyläther (24), $CH_2\!<\!{}^{SC_6H_5}_{COOC_2H_5}$. Flüssigkeit, welche bei 276—278° siedet. Liefert mit Ammoniak das

Amid (24), $CH_2\!<\!{}^{SC_6H_5}_{CONH_2}$, welches aus Alkohol in kleinen, rhombischen Tafeln, aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Schmp. 104°.

Thiophenyl-α-Oxypropionsäure (26), $CH_3C(OH)\!<\!{}^{SC_6H_5}_{COOH}$. Zu ihrer Darstellung werden äquivalente Mengen Thiophenol und Brenztraubensäure in der 30fachen Menge Benzol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt.

$$CH_3COCOOH + C_6H_5SH = CH_3C(OH)\!<\!{}^{SC_6H_5}_{COOH}.$$

Geruchlose, kurze, dicke, glänzende Prismen, welche bei 87° schmelzen. Unzersetzt löslich in Alkohol und Benzol. Durch kaltes Wasser wird sie langsam, durch siedendes augenblicklich in Thiophenol und Brenztraubensäure zerlegt. Mit Phosphorpentachlorid entstehen Diphenyldisulfid, Brenztraubensäure, Salzsäure und Phosphortrichlorid. Bildet keine Salze.

α-Dithiophenylpropionsäure (26, 27), $CH_3C\!\lessdot\!{}^{(SC_6H_5)_2}_{COOH}$, entsteht durch Einwirkung von Wasser entziehenden Mitteln auf Thiophenyl-α-Oxypropionsäure.

$$2\left(CH_3C(OH)\!<\!{}^{SC_6H_5}_{COOH}\right) = CH_3C\!\lessdot\!{}^{(SC_6H_5)_2}_{COOH} + CH_3COCO_2H + H_2O.$$

Zur Darstellung lässt man auf ein Gemenge von 3 Mol. Thiophenol und 2 Mol. Brenztraubensäure, welches auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird, Salzsäure einwirken, löst nach dem Erkalten in Soda, fällt mit Salzsäure aus und krystallisirt die Säure aus Petroleumäther um.

Feine Nadeln, welche bei 116—117° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Petroläther. Gegen Alkalien und Säuren ist die Verbindung sehr beständig; erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° tritt Zersetzung ein. Die wässrige Lösung wird durch Natriumamalgam, die alkoholische durch Zinn und Salzsäure unter Abspaltung von Thio-

phenol zerlegt. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die übrigen Salze sind schwer löslich oder unlöslich.

Natriumsalz (27), $C_{15}H_{13}S_2O_2Na$. Blumenkohlartige Krystallmassen.

Bariumsalz (26, 27), $(C_{15}H_{13}S_2O_2)_2Ba + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

Aethyläther und Chlorid (27), sind nicht unzersetzt destillirbare Oele.

Amid (27), $C_{15}H_{13}S_2O_2 \cdot NH_2$. Dicke, bei 92—93° schmelzende Nadeln oder Prismen.

Dithiophenyldilactylsäure (26), $\begin{matrix} CH_3C\langle^{SC_6H_5}_{COOH} \\ \rangle O \\ CH_3C\langle^{COOH}_{SC_6H_5} \end{matrix}$, entsteht beim Erwärmen einer Benzollösung von Thiophenyl-α-Oxypropionsäure mit Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid. Gelber Syrup, welcher erst bei starker Abkühlung fest wird; die Säure zersetzt sich beim Stehen mit Wasser. Salze sind amorph.

β-Dithiophenylbuttersäure (27), $CH_3C\langle^{(SC_6H_5)_2}_{CH_2COOH}$. Der Aethyläther entsteht durch ½stündiges Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Acetessigester, wobei die Erwärmung nicht über 70° steigen darf. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt mit Soda gewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, aus Petroläther in langen Prismen, welche bei 57—58° schmelzen. Der Aether ist nicht flüchtig. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Petroläther. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine kirschrothe Färbung. Durch Alkalien wird er beim Erwärmen in Thiophenol, Alkohol und

Thiophenylisocrotonsäure (27), $\begin{matrix} CH_3 - C - SC_6H_5 \\ \Vert \\ H - C - COOH \end{matrix}$, gespalten. Dieselbe Säure entsteht bei der Einwirkung von Thiophenolnatrium auf β-Chlorisocrotonsäure (Schmp. 59·8°). Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen Tafeln, welche bei 176—177° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Benzol und Petroläther; löslich in 50 Thln. kaltem, leicht in heissem Alkohol. Bei der Destillation wird sie in Kohlensäure und Allylphenylsulfid zerlegt. Sie wird durch kochende Kalilauge nur schwer unter Abspaltung von Thiophenol zerlegt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind meist unlöslich.

Bariumsalz, $(C_{10}H_9SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. In Wasser schwer löslich.

γ-Dithiophenylvaleriansäure (27), $CH_3C\langle^{(SC_6H_5)_2}_{CH_2CH_2COOH}$. Durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Thiophenol und Lävulinsäure dargestellt, krystallisirt aus Aether und Chloroform in stark lichtbrechenden Prismen, welche bei 68—69° schmelzen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwieriger, in Wasser nicht löslich. Beständig gegen Alkalien, wird sie beim Erwärmen mit Salzsäure in Thiophenol und Lävulinsäure gespalten.

Bariumsalz, $(C_{17}H_{17}S_2O_2)_2Ba$. Undeutlich krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Phenylmercaptursäure (28), $CH_3C\begin{matrix} / SC_6H_5 \\ - NHCOCH_3 \\ \backslash COOH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mässig verdünnte Lösung von Bromphenylmercaptursäure. Glänzende Tetraëder, welche bei 142—143° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und in Alkohol. Sie ist in alkoholischer Lösung linksdrehend, in alkalischer rechtsdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) wird sie in Essigsäure und Phenylcystëin gespalten. Starke, einbasische Säure, welche mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze bildet.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{12}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln.

Phenylcystëin (28), $CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup SC_6H_5\\ -NH_2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, dessen Bildung aus Phenylmercaptursäure schon erwähnt wurde, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln. Es zersetzt sich bei 160° ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, in Säuren und Alkalien löslich. Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet. Kupfersalz ist ein blauer, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Thiophenyloxyphenylessigsäure (35), $C_6H_5C(OH)\begin{smallmatrix}\diagup SC_6H_5\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, aus Thiophenol und Benzoylameisensäure dargestellt, bildet ein bei 68·5° schmelzendes Krystallpulver, welches in feuchter Luft bald nach Thiophenol riecht. In kalter Natronlauge ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen bildet sich Thiophenol. Durch Einwirkung von Salzsäure wird unter Abspaltung von Benzoylameisensäure

Dithiophenylphenylessigsäure (35, 27), $C_6H_5C\begin{smallmatrix}= (SC_6H_5)_2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, gebildet. Krystallisirt aus heisser Benzollösung mit ½ Mol. Benzol, welches bei 100° entweicht. Schmilzt bei 143° und spaltet beim weiteren Erhitzen Thiophenol ab. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Benzol und Petroläther, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; die übrigen Salze sind unlöslich.

Kaliumsalz, $C_{20}H_{15}S_2O_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in harten Krusten.

Substitutionsprodukte des Thiophenols:

Chlorthiophenol (32), Chlorphenylmercaptan, $C_6H_4Cl\cdot SH$, entsteht durch Reduction von Chlorbenzolsulfonsäurechlorid mit Zink und Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen, rhombischen Tafeln, welche bei 53—54° schmelzen. In Benzol, Aether und heissem Alkohol leicht löslich.

p-Chlorphenylmercaptursäure (33, 34), $CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup SC_6H_4Cl\\ -NHCOCH_3\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$. Im Harn von Hunden, welche mit Chlorbenzol gefüttert sind, findet sich eine sehr zersetzliche, stark linksdrehende Substanz, welche durch Schwefelsäure oder Salzsäure in Chlorphenylmercaptursäure und eine andere, leicht lösliche Säure zersetzt wird. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in farblosen Blättchen, aus Aether in dünnen, rhombischen Tafeln, welche bei 153—154° schmelzen. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Aether, wenn sie rein ist, fast unlöslich. Durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Chlorphenylcystëin, $C_9H_{10}ClSO_2$, welches in Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Schmp. 182—184°.

p-Bromthiophenol, Bromphenylmercaptan (75), C_6H_4BrSH, entsteht durch Reduction von p-Brombenzolsulfonsäurechlorid mit Zink und Salzsäure und durch Kochen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcystëin mit Natronlauge. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 75° schmelzenden Blättchen, siedet bei 230—31° und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. In heissem Wasser wenig löslich, leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Seine Lösung in Schwefelsäure wird in der Wärme erst grün, dann indigblau. Mit Chloral (35) entsteht die Verbindung $CCl_3COH\cdot C_6H_4BrSH$, bei 72° schmelzend.

Acetonbrom-p-phenylmercaptol (35), $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}\diagup SC_6H_4Br\\ \diagdown SC_6H_4Br\end{smallmatrix}$, durch Einleiten von Salzsäure in Aceton und p-Bromthiophenol dargestellt, krystallisirt in durchsichtigen, bei 89—90° schmelzenden Prismen.

Benzaldehyd-p-bromphenylmercaptal (35), Benzaldibromphenyldisulfid,

$C_6H_5CH<{SC_6H_4Br \atop SC_6H_4Br}$, aus Benzaldehyd und Bromthiophenol mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, bei 79—80° schmelzenden Nadeln.

Zimmtaldehyd-p-bromphenylmercaptal (35), $C_6H_5CH = CH - CH<{SC_6H_4Br \atop SC_6H_4Br}$. Farblose Nadeln, welche bei 105—107° schmelzen.

Piperonal-p-bromphenylmercaptal (35). Bei 48° schmelzende Krystallmasse.

Bromthiophenylessigsäure, $C_6H_4BrSCH_2COOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung von Thiophenylessigsäureäthyläther, und liefert durch Verseifen mit Kali die Säure. Nadeln, welche bei 112° schmelzen.

p-Bromthiophenyl-α-Oxypropionsäure (26), $CH_3C(OH)<{SC_6H_4Br \atop COOH}$, aus p-Bromthiophenol und Brenztraubensäure dargestellt, bildet bei 114·5° schmelzende Krystallmassen.

p-Bromphenylmercaptursäure, $CH_3C\begin{cases}SC_6H_4Br \\ NHCOCH_3 \\ COOH\end{cases}$. Die Säure findet sich, analog der Chlorphenylmercaptursäure, im Harn (28, 33) von Hunden, welche mit Brombenzol gefüttert sind. Sie entsteht durch Erwärmen von Bromphenylcystëin, welches in der 10fachen Menge Benzol gelöst ist, mit Acetanhydrid.

Darstellung (28). In dem Harn der mit Brombenzol gefütterten Hunde findet sich eine die Polarisationsebene nach links drehende, leicht zersetzliche Verbindung, aus welcher beim Erhitzen, besonders in saurer Lösung, Bromphenylmercaptursäure abgespalten wird. Der Harn wird zunächst mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure versetzt, nach 8—10 Tagen der abgeschiedene Niederschlag unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und die alkoholische Lösung der Krystalle in Wasser gegossen. Die Säure scheidet sich in langen Nadeln ab. Bei Hunden wurde aus 100 Grm. Brombenzol 20—30 Grm. Säure erhalten.

Grosse, durchsichtige Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden und bei 152—153° schmelzen. In Alkohol ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether. In 70 Thln. siedendem Wasser löslich. In concentrirter warmer Salzsäure ohne Zersetzung löslich. In alkoholischer Lösung ist die Säure linksdrehend, in alkalischer rechtsdrehend. Sie zerfällt beim Kochen mit Natronlauge (26) in Essigsäure, Brenztraubensäure, p-Bromthiophenol und Ammoniak. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (26) entsteht p-Bromphenylcystëin und Essigsäure. Einbasische Säure. Die folgenden Salze sind in Wasser löslich.

Ammoniumsalz, $C_{11}H_{11}BrSNO_3 \cdot NH_4$. Prismen.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)_2Ba + H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Magnesiumsalz, $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)_2Mg + 9H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

p-Bromphenylcystëin (28), $CH_3C\begin{cases}SC_6H_4Br \\ NH_2 \\ COOH\end{cases}$, entsteht neben Essigsäure beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:4). Krystallisirt aus wässerigem Alkohol in glänzenden Nadeln, welche bei 181° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Aether fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Aus letzteren durch Kohlensäure wieder fällbar. Schwache Base, deren salz- und schwefelsaures Salz durch Waschen mit Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Bromthiophenol, Brenztraubensäure und Ammoniak. Natriumamalgam erzeugt in alkalischer Lösung Bromthiophenol, Gährungsmilchsäure, Ammoniak und Bromwasserstoff.

Salzsaures Salz, $C_9H_{10}BrNSO_2 \cdot HCl$. Lange, dicke Nadeln.

Kupfersalz, $(C_9H_9BrNSO_2)_2Cu$. Blauer, krystallinischer Niederschlag.

p-Bromphenylcystoïn (26), $CH_3C\begin{cases}SC_6H_4Br\\NH\\CO\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von Bromphenylcystëin mit Acetanhydrid auf 140°. Glänzende, bei 152—153° schmelzende Nadeln.

p-Nitrothiophenol (38), $C_6H_4NO_2SH$. Dasselbe entsteht beim Kochen von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Man fällt aus der Lösung unverändertes Chlornitrobenzol und Dinitrodiphenyldisulfid aus, filtrirt und fällt das Thiophenol mit Salzsäure, welches zur völligen Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure abgeschieden und aus Aether und Chloroform umkrystallisirt wird. Schmilzt bei 77°. In warmem Wasser und Alkohol reichlich, in kaltem Aether, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroïn und Eisessig wenig löslich.

o-p-Dinitrothiophenol (40), $C_6H_3\underset{1}{SH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$. Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Chlor-o-p-Dinitrobenzol dargestellt, bildet bei 131° schmelzende Krystalle. Durch Kochen von Dinitrophenylrhodanid (42) mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein isomeres Dinitrophenol. Hellgelbes, amorphes, bei 195° schmelzendes Pulver.

Methyläther (37), $C_6H_3(NO_2)_2SCH_3$, durch Kochen von Dinitrothiophenol mit alkoholischem Kali und Jodmethyl dargestellt, scheidet sich aus seiner Ligroinlösung in kleinen, gelben, bei 126° schmelzenden Krystallen ab.

Aethyläther (37), $C_6H_3(NO_2)_2SC_2H_5$. Lange, gelbe, bei 113° schmelzende Nadeln.

Isopropyläther (37), $C_6H_3(NO_2)_2SC_3H_7$. Dicke, gelbe, bei 93—94° schmelzende Prismen.

Isobutyläther (37), krystallisirt aus Ligroin in Warzen, welche bei 71—72° schmelzen.

Benzyläther (37). Gelbe, rhomboïdische, bei 128° schmelzende Blättchen.

Benzoësäureäther (57), $C_6H_3(NO_2)_2SCOC_6H_5$. Lange, farblose, bei 113° schmelzende Nadeln.

Rhodanid (42), $C_6H_3(NO_2)_2SCN$. Durch Kochen von Bromdinitrobenzol mit Schwefelcyankalium und Methylalkohol dargestellt, setzt sich aus Chloroform in kleinen, gelben, bei 139° schmelzenden Krystallen ab.

Trinitrothiophenol, Thiopikrinsäure (41), $C_6H_2\underset{1}{SH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid auf Kaliumsulfhydrat. Die Säure bildet kleine, gelbe Nadeln, welche bei 114° schmelzen und bei 115° heftig explodiren. Schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, fast nicht in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Kaliumsalz. Rothbraune Nadeln. Explodirt bei 140°, sowie durch Schlag. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Silbersalz ist ein grünlich gelber, das Kupfersalz ein rothbrauner, das Bleisalz ein gelber Niederschlag.

Chlornitrothiophenol (43), 1. $C_6H_3\underset{1}{SH}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, wird aus Chlor-o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Schwefelkalium dargestellt und krystallisirt in gelben, bei 171° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in Essigsäure, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

2. $C_6H_3\underset{1}{SH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}$ (43), aus p-Dichlornitrobenzol dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 212—213° schmelzenden Nadeln. Schwer in Eisessig, leichter in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich. Wird

Chlornitrothiophenol mit alkoholischem Ammoniak übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet, so entsteht die Verbindung $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 = \begin{matrix} C_6H_3ClSHN \\ C_6H_3ClSHN \end{matrix}\!>\!S$, welche in gelben, bei 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird dieser Körper mit Salpetersäure erwärmt, so erfolgt Oxydation eines Theils des Schwefels zu Schwefelsäure, und mit Wasserdämpfen lässt sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz überdestilliren, welcher die Zusammensetzung $C_6H_3ClN_2S = \left(C_6H_3Cl\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!N\right)$ zukommt. Dieselbe schmilzt bei 103·5° und löst sich leicht in Ligroïn, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Amidothiophenol, Amidophenylmercaptan, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix}$. o-Amidothiophenol. Dasselbe entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (44) mit Zinn und Salzsäure und durch Schmelzen von Oxalamidothiophenol, Benzenylamidothiophenol (45) und analogen Verbindungen mit Aetzkali, z. B.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!C - C_6H_5 + KOH = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SK \end{matrix} + C_6H_5COOK.$$

Zur Darstellung (46) des Amidothiophenols dient das Oxalamidothiophenol oder besser das Benzenylamidothiophenol. Es werden unter einem gutziehenden Zuge 50 Grm. der Benzenylverbindung mit 200 Grm. Kalihydrat und wenig Wasser 10—15 Minuten über freiem Feuer geschmolzen, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und nahezu mit Salzsäure neutralisirt. Einen kleinen Theil des Thiophenols, welcher hierbei gefällt wird und sich sofort zu Diamidodiphenylsulfid oxydirt, filtrirt man ab, und versetzt dann die verdünnte Lösung allmählich solange mit Kaliumbichromat, bis der anfangs bräunliche Niederschlag, ein Gemisch von Chromoxyd und Disulfid, dunkler wird. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Disulfid mit Zinn und Salzsäure reducirt, mit Schwefelwasserstoff das Zinn fortgeschafft und das Chlorhydrat am besten unter Zusatz von Aether mit Natriumcarbonat zerlegt.

Das Amidothiophenol (48) krystallisirt in Nadeln, welche bei 26° schmelzen. Siedet bei 234°. Es greift die Haut (46) stark an. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es in Anilin und Schwefelwasserstoff zerlegt. Es oxydirt sich sehr leicht und bildet das Disulfid, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2H_2N \\ S_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_4$. Beim Behandeln mit organischen Säurechloriden oder beim Kochen mit Säuren entstehen Anhydroverbindungen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} + C_6H_5COCl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!C - C_6H_5 + HCl + H_2O,$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} + HCOOH = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!CH + 2H_2O.$$

Methyläther, Thioanisidin (47), $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SCH_3 \end{matrix}$. Das Jodhydrat entsteht beim Vermischen gleicher Mol. Amidothiophenol uud Jodmethyl und giebt durch Zersetzung mit Alkali die freie Verbindung. Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 234° siedet. Mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze. Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und etwas festem Aetzkali bildet sich

Dithioanisylthioharnstoff (47), $CS\!<\!\begin{matrix} NHC_6H_4SCH_3 \\ NHC_6H_4SCH_3 \end{matrix}$, welcher bei 162° schmelzende Krystalle bildet.

Methenylamidothiophenol, Benzthiazol, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!CH$. Dasselbe entsteht beim Kochen von Amidothiophenol oder seines Chlorhydrats mit Ameisensäure (49) am Rückflusskühler, beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (48) (in kleiner Menge), beim Kochen von Mono- und Dimethylanilin (187) mit Schwefel. Es wird hierbei zunächst die Verbindung $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH \end{matrix}\!>\!S \\ S \end{matrix}$ gebildet, welche bei weiterer Einwirkung von Schwefel die Methenylbase liefert:

$$C_6H_5N<^{CH_3}_{CH_3} + 2S_2 = C_6H_4<^{N<CH_2>}_{S>CH>}S + 2H_2S,$$

$$C_6H_4<^{N<CH_2>}_{S>CH>}S + S_2 = C_6H_4<^{N=}_{S}>CH + CS_2 + H_2S.$$

Es bildet sich ferner beim Erhitzen des Chlorids (50), $C_6H_4<^{N=}_{S}>CCl$, mit Jodwasserstoff und Phosphor und beim Behandeln von salzsaurem Amidothiophenol mit Cyankalium:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + HCN = C_6H_4<^{N=}_{S}>CH + NH_3.$$

Neutral reagirende Flüssigkeit, welche bei 230° siedet. Schwerer als Wasser und in demselben kaum löslich. Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Mit Säuren entstehen krystallinische Salze.

Salzsaures Platindoppelsalz (50), $(C_7H_5NSHCl)_2PtCl_4$. Rhombische Tafeln oder Nadeln.

Golddoppelsalz, $C_7H_5NSHCl \cdot AuCl_3$. Krystallinisch.

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz (187), $(C_7H_5NS)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat (50), $C_7H_5NS \cdot CH_3J$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 210° schmelzen. In kaltem Alkohol schwer, in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Methenylamidothiophenolchlorid, $C_6H_4<^{N=}_{S}>C-Cl$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl (51) und Phosphorpentachlorid,

$$C_7H_5NS + PCl_5 = C_7H_4NSCl + HCl + PCl_3,$$

und durch Erhitzen von Methenylamidothiophenol mit Phosphorpentachlorid auf 160°.

Krystallinische Masse, welche gegen 24° schmilzt (53). Siedet (51) bei 248°. Es ist leicht löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Das salzsaure Salz ist krystallinisch.

Oxymethenylamidothiophenol, Oxyphenylsenföl (51), $C_6H_4<^{N=}_{S}>C-OH$. Dasselbe entsteht am leichtesten beim Kochen des Chlorids mit Alkohol, was so lange fortgesetzt wird, bis auf Zusatz von Alkali kein Oel mehr gefällt wird. Scheidet sich aus heissem Alkohol in gut ausgebildeten, bei 136° schmelzenden Krystallen ab. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, in fixen Alkalien und in viel Ammoniak (53).

Aethyläther (53), $C_6H_4<^{N=}_{S}>COC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorid; wird auch durch Oxydation von Phenylsulfurethan (54) mit Ferridcyankalium und Natronlauge gebildet.

$$C_2H_5OC<^{SH}_{NC_6H_5} + O = C_6H_4<^{N=}_{S}>C - OC_2H_5 + H_2O.$$

Krystalle, welche bei 25° schmelzen. Er siedet oberhalb 360°. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt er in Chloräthyl und Oxymethenylamidothiophenol. Durch concentrirtes wässriges Ammoniak wird bei 120° Amidothiophenol abgespalten. Die Salze werden bereits durch Wasser zersetzt.

Essigsäureäther (53), $C_6H_4<^{N=}_{S}>COCOCH_3$, aus dem Oxyd und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 60°.

Amid (53), $C_6H_4<^{N=}_{S}>CNH_2$, aus dem Chlorid und alkoholischen Ammoniak dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 129° schmelzenden Blättchen. Beständige, ohne Zersetzung destillirende, schwache Base. Salze werden durch Wasser zersetzt.

Anilid (53), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C\cdot NHC_6H_5$, krystallisirt in langen, bei 159° schmelzenden Nadeln. Destillirt unzersetzt.

Nitromethenylamidothiophenolchlorid (53), $C_6H_3(NO)_2<\substack{N\\S}>CCl$, entsteht auf Zusatz von rauchender Salpetersäure zu einer Lösung des Chlorids in concentrirter Schwefelsäure. Schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 192° schmelzen.

Anilid (53), $C_6H_3(NO_2)<\substack{N\\S}>CNHC_6H_5$. Gelbe, bei 247° schmelzende Nadeln.

Amidophenylmercapto-Methylmercaptan (56), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-SH$. Dasselbe entsteht durch 12—15stündiges Kochen von Thiophenol mit Schwefelkohlenstoff,

$$C_6H_4<\substack{NH_2\\SH} + CS_2 = C_6H_4<\substack{N\\S}>C-SH + H_2S,$$

und durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf Methenylamidothiophenolchlorid. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 179° schmelzen. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Thiophenol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Methyläther (56), $C_6H_4<\substack{N\\S}>CSCH_3$. Das Jodhydrat entsteht beim Erwärmen der vorigen Verbindung mit Jodmethyl und liefert beim Behandeln mit Wasser den freien Aether. Farblose, bei 52° schmelzende Prismen. Schwache Base. Platindoppelsalz, $(C_8H_7C_2S_2HCl)_2\cdot PtCl_4$, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Disulfid (56), $C_6H_4<\substack{N\\S}>CS-SC<\substack{N\\S}>C_6H_4$, aus dem Sulfhydrat durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Eisessig dargestellt, krystallisirt aus heissem Benzol in silberglänzenden Schuppen, welche bei 180° schmelzen.

Aethenylamidothiophenol, $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-CH_3$. Dasselbe entsteht bei längerem Kochen des Amidothiophenols (55) mit Acetanhydrid oder Acetaldehyd (48) beim Erhitzen desselben mit Acetylchlorid auf 150° oder mit Acetonitril (48) auf 180°, endlich bei der Oxydation von Thiacetanilid (192) mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium. Flüssigkeit, welche bei 238° siedet.

Das Jodamylat ist ein weisser, krystallinischer Körper. Wird dasselbe mit Methenylamidothiophenoljodmethylat in wässrigem Ammoniak gelöst, so entsteht beim Kochen ein den Cyaninen analoger Farbstoff (46).

Aethenylamidothiophenolphtalon (193), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-CH<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$, wird durch Erhitzen der Aethenylbase mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink dargestellt. Gelbe, oberhalb 320° schmelzende Nadeln.

Oxäthenylamidothiophenol (48), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-CH_2OH$, entsteht beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Chloressigsäure und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, spröden, bei 176° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, unverändert löslich in Alkalien.

Amidothiophenolacediamin (57), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{NH_2\\NH}$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Cyan auf Amidothiophenol:

$$C_6H_4<\substack{NH_2\\SH} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{NH_2\\NH}.$$

Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Benzol in Blättchen, welche bei 150°

schmelzen. Auch in Aether löslich, ebenso in verdünnten Säuren. Beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Amidothiophenol entsteht Oxalamidothiophenol.

Platindoppelsalz, $C_8H_7N_3S \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Nadeln.

Goldsalz, $C_8H_7N_3S \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schwer lösliche, feine Nadeln.

Monophenylderivat (57), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C{<}^{NHC_6H_5}_{NH}$, entsteht neben der Diphenylverbindung beim Erwärmen des Amidothiophenolacediamins mit überschüssigem Anilin. Schwach gelb gefärbte Blättchen, welche bei 118° schmelzen. Unlöslich in Wasser.

Diphenylderivat (57). Silberglänzende Blättchen, welche bei 129° schmelzen. In Wasser löslich.

Carboxymethenylamidothiophenol (57), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - COOH$, entsteht beim Kochen von Amidothiophenolacediamin mit alkoholischem Kali und in geringen Mengen bei der Oxydation von Aethenylamidothiophenol mit Kaliumpermanganat. Weisse, spargelkrautartig gruppirte Nädelchen. Die Säure ist sehr zersetzlich und zerfällt beim Kochen mit Wasser leicht in Kohlensäure und Methenylamidothiophenol:

$$C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - COOH = CO_2 + C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}CH.$$

Propenylamidothiophenol (53), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C_2H_5$, durch Erhitzen von Amidothiophenol mit Propionylchlorid auf 150° dargestellt, ist eine bei 252° siedende Flüssigkeit.

Pentenylamidothiophenol (53), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C_4H_9$, mittelst Valerylchlorid aus Amidothiophenol dargestellt, ist flüssig.

Benzenylamidothiophenol, $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C_6H_5$. Dasselbe entsteht bei mehrstündigem Kochen von Benzanilid (45, 48) mit Schwefel:

$$C_6H_5CONHC_6H_5 + S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C_3H_5 + H_2O.$$

Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Amidothiophenol mit Benzoylchlorid, mit Benzaldehyd (48) oder mit Benzonitril (48) und durch Destillation und Oxydation von Thiobenzanilid (192). In kleinen Mengen entsteht es beim Erhitzen von Phenylsenföl (58) mit Benzoylchlorid auf 250–300°.

Farblose Nadeln (45), welche bei 115° schmelzen. Siedet fast unzersetzt gegen 360°. Riecht beim Erwärmen nach Theerosen und Geranien. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Amidothiophenol und Benzoesäure.

Goldsalz, $C_{13}H_9NSHClAuCl_3$. Feine Nädelchen (192).

Nitrobenzenylamidothiophenol, $C_{13}H_8(NO_2)NS$. Hellgelbe, bei 188° schmelzende Nadeln.

o-Oxybenzenylamidothiophenol (48), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - C_6H_4OH$, wird durch Erhitzen von Amidothiophenol mit Salicylsäure dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden, bei 129° schmelzenden Nadeln.

Tolenylamidothiophenol (48), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - CH_2C_6H_5$, aus Phenylessigsäurechlorid dargestellt, ist ein aromatisch riechendes Oel, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Platinsalz, $(C_{14}H_{11}NSHCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

Zimmtamidothiophenol (48), $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C - CH = CH - C_6H_5$. Durch Erwärmen von Zimmtsäure mit Amidothiophenol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in dicken, stark lichtbrechenden, bei 111° schmelzenden Prismen. Aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser fällbar.

Oxalamidothiophenol (48), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{N\\S}>C_6H_4$. Dasselbe entsteht auf Zusatz von Phosphortrichlorid zu einem Gemisch von Oxalsäure und Amidothiophenol, durch Erhitzen von Amidothiophenol mit Oxaläther auf 250°, durch Einleiten von Cyan (57) in eine alkoholische Lösung von Amidothiophenol:

$$2C_6H_4<\substack{NH_2\\SH} + NC-CN = C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{N\\S}>C_6H_4 + 2NH_3.$$

Durch Einwirkung von Methenylamidothiophenol oder von metallischem Zink auf Methenylamidothiophenolchlorid:

$$C_6H_4<\substack{N\\S}>CH + ClC<\substack{N\\S}>C_6H_4 = HCl + C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{N\\S}>C_6H_4,$$

$$2C_6H_4<\substack{N\\S}>CCl + Zn = ZnCl_2 + C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C<\substack{N\\S}>C_6H_4.$$

Es wird endlich bei längerem Kochen von 5 Thln. Acetanilid mit 3 Thln. Schwefel gebildet. Farblose, glänzende Blätter, welche gegen 300° schmelzen und fast unzersetzt sieden. In allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, am leichtesten in siedendem Toluol. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit eigenthümlich gelbgrüner Farbe löslich und durch Wasser wieder fällbar. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150° entstehen Anilin, Schwefelwasserstoff und Aethenylamidothiophenol. Beim Schmelzen mit Kali bei 200° zerfällt es glatt in Amidothiophenol und Oxalsäure.

Succinamidothiophenol (48), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-CH_2-CH_2-C<\substack{N\\S}>C_6H_4$, entsteht beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Succinamid. Krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, bei 137° schmelzenden Nadeln.

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_2S_2HCl$. Citronengelbe Nadeln, wird von Wasser sofort zersetzt. Goldsalz, $C_{16}H_{12}N_2S_2HClAuCl_3$. Gelbe Nadeln.

Pthalamidothiophenol (48), $C_6H_4<\substack{N\\S}>C-C_6H_4-C<\substack{N\\S}>C_6H_4$. Durch Erhitzen von salzsaurem Amidothiophenol mit Pthalsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in dicken, bei 112° schmelzenden Prismen. In Aether löslich, unlöslich selbst in siedendem Wasser. Das salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt.

m-Amidothiophenol, $C_6H_4<\substack{NH_2\\SH}$. Dasselbe bildet sich bei der Reduction von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (59) mit Zink und Salzsäure. Oel.

Das salzsaure Salz (60), C_6H_7NSHCl, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen, welche bei 232° schmelzen.

Dimethylamidothiophenol (62), $C_6H_4<\substack{N(CH_3)_2\\SH}$, entsteht durch Behandlung von Dithiodimethylanilin, $(CH_3)_2NC_6H_4S-SC_6H_4N(CH_3)_2$, mit Zinn und Salzsäure. Farbloses Oel, welches durch den Sauerstoff der Luft sehr schnell in die Dithiobase zurückverwandelt wird.

Das Bleisalz, $[(CH_3)_2NC_6H_4S]_2Pb$, ist eine blutkuchenartige Masse, welche nach längerem Stehen in mennigfarbige Krystallblättchen übergeht.

Chloramidothiophenol (61), $C_6H_3ClNH_2SH$. Durch Reduction von m-Chlornitrobenzolsulfonsäurechlorid dargestellt, schmilzt bei 130°.

Das salzsaure Salz, $C_6H_6ClNSHCl$, krystallisirt in fleischfarbenen Nadeln. Das Chloramidothiophenyl bildet keine Anhydroverbindungen.

o-Oxyphenylmercaptan, Thiobrenzcatechin (149), $C_6H_4<\substack{OH\\SH}$, ent-

steht durch Behandlung von Dioxyphenyldisulfidnatrium mit Natriumamalgam. Intensiv riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 216—217° (corr.) (750 Millim.. Druck) siedet. Erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche dann bei 5—6° schmilzt. Spec. Gew. = 1·2373 bei 0°; 1·1889 bei 100°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aetzt die Haut. In Wasser ziemlich löslich, leicht in Aether. Durch Oxydationsmittel entsteht das Disulfid. Röthet Lakmus und zersetzt Carbonate. Mit Metallsalzen entstehen meist gefärbte Niederschläge.

Phenylsulfid, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!S$. Dasselbe wurde zuerst durch Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (63) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol (4), durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Thioanilin und durch Behandlung einer sauren Diazobenzollösung (65) mit Schwefelwasserstoff. (Vergl. auch Thiophenol.)

Zur Darstellung (65) versetzt man eine salz- oder schwefelsaure, mit Eisstücken gekühlte Lösung von Diazobenzol vorsichtig mit Schwefelammonium, trennt das nach einiger Zeit abgeschiedene Oel mittelst eines gut genässten Filters von der Flüssigkeit, befreit das Oel von beigemengtem Schwefel, kocht einige Stunden am Rückflusskühler, um Phenyldisulfid zu zersetzen und fractionirt.

Lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 292° siedet. Spec. Gew. = 1·119. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wird von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Blei gefällt. Salpetersäure oxydirt zu Diphenylsulfon. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht neben anderen Produkten Diphenylensulfid, $(C_6H_4)_2S$.

Dichlorphenylsulfid (66), $(C_6H_4Cl)_2S$. Bei 88—89° schmelzende Blättchen.

Dibromphenylsulfid (66), $S(C_6H_4Br)_2S$. Perlmutterglänzende, bei 109—110° schmelzende Blättchen.

Dijodphenylsulfid (66), $(C_6H_4J)_2S$. Bei 138—139° schmelzende Blättchen.

Tetranitrophenylsulfid (40, 43), $(C_6H_3\underset{4}{NO_2}\underset{2}{NO_2})_2\underset{1}{S}$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium resp. Schwefelammonium auf Chlor-o-p-Dinitrobenzol. Krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 193° schmelzenden Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Eisessig, leicht in concentrirter Salpetersäure. Aus Dinitrophenylrhodanid entsteht mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ein bei 245° schmelzendes Tetranitrophenylsulfid (42).

Pentanitrophenylsulfid (41), $C_6H_3(NO_2)_2SC_6H_2(NO_2)_3$, aus o-p-Dinitrothiophenolkalium und Pikrylchlorid dargestellt, wird aus Eisessig in dicken, gelben Krystallen abgeschieden. Schmilzt bei 217°. Auch in Benzol und Aceton löslich; in Ligroin fast unlöslich.

Hexanitrophenylsulfid (41), $C_6H_2(NO_2)_3SC_6H_2(NO_2)_3$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf Pikrylchlorid. Krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättchen oder gelblichen Prismen, welche bei 266° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol, Aether, Chloroform, noch schwerer in CS_2 und Ligroin.

Dichlordinitrophenylsulfid, $(C_6H_3ClNO_2)_2S$, aus p-Dichlornitrobenzol dargestellt, krystallisirt in dunkelgelben, bei 149—150° schmelzenden Nadeln.

Diamidophenylsulfid, Thioanilin, $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\!>\!S$. Dasselbe entsteht durch Kochen von Anilin mit Schwefel (67).

$$2C_6H_5NH_2 + 2S = \begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\!>\!S + H_2O.$$

Es entsteht ferner durch Nitriren von Phenylsulfid und Reduction des entstandenen Dinitrophenylsulfids (64), endlich in kleineren Mengen bei der Behandlung von Anilin mit Chlor- oder Bromschwefel (68).

Zur Darstellung (67) werden 2 Mol. Anilin mit 1 At. Schwefel im Oelbad auf 150—160° erhitzt und allmählich so lange Bleiglätte eingetragen, bis das anfangs stattfindende Aufschäumen unterbleibt. Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, der beim Verdampfen bleibende Rückstand zur Entfernung des Anilins mit Wasserdämpfen destillirt, dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Salzsäureextrakt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene rohe Chlorhydrat wird mit Wasser behandelt, durch Alkali oberflächlich von Harz befreit, filtrirt, vollständig mit Alkali gefällt, in Aetheralkohol gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag abgepresst und so lange mit Aetheralkohol gewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Das so erhaltene fast reine Sulfat wird in wässriger Lösung mit Alkali zerlegt.

Thioanilin krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, atlasglänzenden, dünnen, zolllangen Nadeln, welche bei 105° schmelzen. Es ist geruchlos. Bei der Destillation zerfällt es hauptsächlich in Anilin und Schwefelwasserstoff. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und Pikrinsäure. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine anfangs farblose, dann blaue und endlich violette Lösung. Wird die blaue Lösung in Wasser gegossen, so entsteht eine rothe Färbung. (Reaction auf Thioanilin.) Die Base ist zweisäurig. Die Salze reagiren sauer. Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff entsteht ein krystallinischer Niederschlag, ein Gemenge von $CS(NHC_6H_4SC_6H_4NH_2)_2$ und $CS(NHC_6H_4SC_6H_4NH)_2CS$.

Salzsaures Salz (67), $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl + 2H_2O$. Lange, farblose Prismen. In Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure, in Aether und Alkohol kaum löslich. Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot H_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, blättrig krystallinischer Niederschlag.

Schwefelsaures Salz (67), $C_{12}H_{12}N_2S \cdot SO_4H_2 + H_2O$. Farblose Nadeln oder Prismen. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Oxalsaures Salz (67), $C_{12}H_{12}N_2S \cdot C_2H_2O_4$. Feine, auch in heissem Wasser wenig lösliche Nadeln.

Thioacetanilid (67), $(C_6H_4NHCOCH_3)_2S$, durch Kochen von Thioanilin mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 113·5—115° schmelzen.

Tetramethylthioanilin, $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > S$. Das rhodanwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erwärmen von 2 Thln. Persulfocyansäure (69) mit 3 Thln. Dimethylanilin, das salzsaure durch Einwirkung von 1 Thl. Zweifachchlorschwefel (70) auf 3 Thle. Dimethylanilin, welche beide in Petroläther gelöst sind. Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 123·5° (70) resp. 125° (69) schmelzen. Destillirt fast unzersetzt. In Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, reichlich in den warmen Flüssigkeiten. Salze sind unbeständig.

Wird durch Silbernitrat in Tetramethyloxyanilin (191), $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > O$, übergeführt.

Das Rhodanid (69), $C_{16}H_{12}N_2S \cdot CNSH$, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 168° schmelzenden Blättchen.

Pikrat (69), $C_{16}H_{12}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser unlösliche, gelbe Nadeln.

Teträthylthioanilin (191), $\begin{matrix} C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{matrix} > S$. Durch Einwirkung von Zweifachchlorschwefel auf Diäthylanilin dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 79·5—80° schmelzenden Prismen oder Nadeln. In warmem Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Mit Silbernitrat entsteht Tetraäthyloxyanilin.

Das Pikrat, $[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in schwefelgelben, bei 175° schmelzenden Nädelchen.

Thiodiphenylamin (123), $NH\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}S$, entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>NH + 2S = NH\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}S + H_2S.$$

Es entsteht ausserdem, theilweise in geringen Mengen, durch Einwirkung von Chlorschwefel (191) auf Diphenylamin, durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit trockenem thioschwefelsaurem Natrium, von Diphenylamin mit Antimonpentasulfid und von o-Amidothiophenol (124) mit Brenzcatechin auf 230—240°.

$$o\cdot C_6H_4\begin{matrix}<SH\\<NH_2\end{matrix} + o\cdot C_6H_4\begin{matrix}<OH\\<OH\end{matrix} = NH\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}S + 2H_2O.$$

Zur Darstellung (123) werden 1500 Grm. Diphenylamin mit 570—600 Grm. Schwefel 6—8 Stunden über freiem Feuer erhitzt, bis die anfangs lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hat. Die Schmelze wird dann in Retorten von 750 Cbcm. Inhalt destillirt. Das krystallinisch erstarrende Destillat (die neue Verbindung, Phenylsulfhydrat und Diphenylamin) wird fractionirt und das bei 368—372° Uebergehende getrennt aufgefangen, aus Alkohol umkrystallisirt und nochmals durch Destillation gereinigt. Die Trennung des Thiodiphenylamins vom Diphenylamin kann auch durch Lösen des Destillats in 18 Thln. Aether und Einleiten von Salzsäure, welche nur das Diphenylamin fällt, bewerkstelligt werden.

Thiodiphenylamin (123) krystallisirt in kleinen, weissgelben, fettglänzenden Blättern, welche bei 180° schmelzen und an der Luft grün werden. Siedet fast unzersetzt gegen 371°; unter 40 Millim. Druck bei 290°. Sublimirt leicht in dünnen Blättchen. Wenig in kaltem Alkohol, mässig in Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, wenig in Ligroin löslich. Thiodiphenylamin wird sehr leicht oxydirt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün; dieselbe Farbe wird durch salpetrige Säure in essigsaurer Lösung erzeugt. Rauchende Salpetersäure bildet unter gleichzeitiger Nitrirung und Oxydation Nitroprodukte des Diphenylaminsulfoxyds. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 170—200° entsteht Dioxythiodiphenylimid, $\begin{matrix}N<C_6H_3<OH\\ |\quad\;\;>S\\ O<C_6H_3>\end{matrix}$ (Bd. III, pag. 73). Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Diphenylamin regenerirt. Beim Erhitzen mit Benzoesäure und Chlorzink entsteht Phenylacridin. Beim Kochen mit Kupfer wird Carbazol gebildet. Zur Erkennung (123, 125), auch ganz geringer Mengen von Thiodiphenylamin übergiesst man dasselbe mit wenigen Tropfen Eisessig, fügt wenig rauchende Salpetersäure hinzu, löst in Wasser, reducirt das gebildete Nitroprodukt durch Kochen mit Zinnchlorürlösung, entzinnt die Lösung durch metallisches Zink und giesst Eisenchlorid zu der farblosen Lösung, welches einen rothvioletten, mit derselben Farbe löslichen Niederschlag erzeugt. Thiodiphenylamin ist die Muttersubstanz des Methylenblaus und verwandter Farbstoffe (Bd. III, pag. 69).

Methylthiodiphenylamin (123), $CH_3N\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}S$, entsteht beim Erhitzen von 15 Grm. Thiodiphenylamin, 15 Cbcm. Methylalkohol und 5 Cbcm. Jodmethyl auf 100°. Krystallisirt aus Alkohol in weissen oder schwach röthlich gefärbten Prismen, welche bei 99·3° schmelzen. Siedet zwischen 360 und 365° ziemlich unzersetzt. In kaltem Alkohol und Eisessig wenig, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und in kaltem Benzol löslich. Wenig löslich in Aether. Durch Einwirkung (191) von Chlorschwefel auf Methyldiphenylamin entsteht ein bei 78—79° schmelzendes Methylthiodiphenylamin.

Aethylthiodiphenylamin (123), $C_2H_5N\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}S$, analog dem vorigen dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 102° schmelzenden Prismen.

Acetylthiodiphenylamin (123), $CH_3CON{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S$, aus Thiodiphenylamin und Essigsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 197—197·5° schmelzenden Prismen. In heissem Alkohol, Eisessig und Benzol nur wenig löslich.

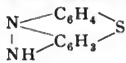
Thiodiphenylurethan (126), $C_2H_5CO_2N{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S$, aus Chlorkohlensäureäther und Thiodiphenylamin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 109—110° schmelzenden Blättchen.

Thiodiphenylcarbaminchlorid (126), $ClCON{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S$, aus Chlorkohlenoxyd und Thiodiphenylamin dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, welche bei 167·5° schmelzen. Liefert beim Erhitzen mit Thiodiphenylamin

Dithiotetraphenylharnstoff (126), $CO\left(N{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S\right)_2$. Blättchen, welche bei 223 bis 225° schmelzen.

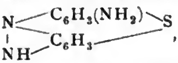
Benzoylthiodiphenylamin (126), $C_6H_5CON{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 167° braun werden und bei 170·5° schmelzen.

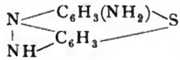
p-Amidothiodiphenylamin (127), $NH{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}{>}S$. Dasselbe entsteht durch Reduction von Nitrodiphenylaminsulfoxyd, $NH{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(NO_2)\end{matrix}{>}SO$, mit Zinn und Salzsäure und beim Erhitzen von p-Amidodiphenylamin mit Schwefel. Krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden, meist grau gefärbten Blättchen, aus wenig Schwefelammonium enthaltendem Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden oder schwach gelb gefärbten Blättern. Wird bei 80° dunkel; siedet theilweise unzersetzt. Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht

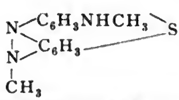
Imidothiodiphenylimid, . (Bd. IV, pag. 72.)

Diamidothiodiphenylamin (127), $NH{<}\begin{matrix}C_6H_3(NH_2)\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}{>}S$, ist in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche durch Reduction von α- und β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd entstehen.

α-Paradiamidothiodiphenylamin, Leukothionin (127), entsteht auch durch Reduction von salzsaurem Amidothiodiphenylimid (Thionin),

, mit Schwefelammonium und durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylamin mit Schwefel. Grün- oder schwarzbläuliches Krystallaggregat, welches leicht zu Thionin oxydirt wird. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Amidothiodiphenylimid, Thionin, . (S. Bd. IV, pag. 70.)

Dimethylthionin (129), . Das Chlorhydrat entsteht beim Behandeln von salzsaurem p-Methylphenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid. Die Base ist ein Krystallpulver, in Alkohol und Aether schwer löslich.

p-Tetramethyldiamidothiodiphenylamin, Leukomethylenblau, $NH{<}{C_6H_3N(CH_3)_2 \atop C_6H_3N(CH_3)_2}{>}S$. (Bd. IV, pag. 71.)

Tetramethylthioninchlorid, Methylenblau, $N{<}{C_6H_3N(CH_3)_2 \atop C_6H_3N(CH_3)_2}{>}{S \atop Cl}$ (Bd. IV, pag. 70).

β-Diamidothiodiphenylamin (127), dessen Darstellung schon oben erwähnt wurde, liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid das dem Thionin isomere

Isothionin (127), $C_{12}H_9N_3S$, welches ein krystallinisches, dunkelbraunes, glitzerndes Pulver darstellt.

Oxythiodiphenylamin (128), $NH{<}{C_6H_4 \atop C_6H_3(OH)}{>}S$, entsteht beim Schmelzen von p-Oxydiphenylamin mit Schwefel und durch Reduction des Oxythiodiphenylimids mit Zinnchlorür oder Schwefelammonium. Weisslich grünes, sich bald dunkel färbendes Pulver, welches schliesslich braun wird. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in Alkalien.

Oxythiodiphenylimid, $\overset{N}{\underset{O}{|}}{>}{C_6H_4 \atop C_6H_3}{>}S$. (Bd. IV, pag. 73.)

Amidooxythiodiphenylimid, Thionolin, $\overset{N}{\underset{O}{|}}{>}{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3}{>}S$. (Bd. IV, pag. 72.)

Dimethylthionolin, Methylenviolett, $\overset{N}{\underset{O}{|}}{>}{C_6H_3N(CH_3)_2 \atop C_6H_3}{>}S$. (Bd. IV, pag. 72.)

Dioxythiodiphenylamin (128), $NH{<}{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}{>}S$, entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub auf die ammoniakalische Lösung von Dioxythiodiphenylimid. Kleine, fast farblose Nädelchen, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Sein Triacetylderivat bildet bei 155—156° schmelzende Krystalle. Das Dioxythiodiphenylamin oxydirt sich leicht zu

Dioxythiodiphenylimid, Thionol, $\overset{N}{\underset{O}{|}}{>}{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3}{>}S$. (Bd. IV, pag. 73.)

Phenyldisulfid, ${C_6H_5 \atop C_6H_5}{>}S_2$. Dasselbe entsteht sehr leicht durch Oxydation von Thiophenol, welche in ammoniakalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird.

$$2C_6H_5SH + O = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O.$$

Die Oxydation wird am besten durch Salpetersäure (71) von 1·11—1·12 spec. Gew. oder durch chromsaures Kali (72) und Schwefelsäure bewirkt. Auch unter dem Einflusse von Phosphorpentachlorid (71), von concentrirter Schwefelsäure (73) und Chlorschwefelsäure (74) geht Thiophenol in das Disulfid über. Thiophenolquecksilber (76) liefert dasselbe bei der trockenen Destillation, Thiophenolnatrium (75) unter dem Einflusse von Jod. Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure (77) mit 3 Mol. Thiophenol entsteht ebenfalls Phenyldisulfid:

$$C_6H_5SO_2H + 3C_6H_5SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O.$$

Weisse, bei 60—61° schmelzende Nadeln. Siedet gegen 310° und zerfällt bei längerem Kochen theilweise in Phenylsulfid und Schwefel. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefel-

kohlenstoff. Durch Reductionsmittel wird es in Thiophenol, durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, feuchtes Chlor) in Benzolsulfonsäure übergeführt. Durch alkoholisches Kali wird Thiophenol und Benzolsulfinsäure gebildet. Mit Brom entsteht das in Blättchen krystallisirende Bromid, $(C_6H_5)_2S_2Br_2$ (78). Substitutionsprodukte werden durch Oxydation substituirter Thiophenole dargestellt.

Dichlorphenyldisulfid (79), $(C_6H_4Cl)_2S_2$. Grosse, sechsseitige, bei 71° schmelzende Tafeln.

p-Dibromphenylsulfid (75), $(C_6H_4Br)_2S_2$. Kleine, bei 93·5° schmelzende Blättchen.

p-Dinitrophenylsulfid (38), $(C_6H_4NO_2)_2S_2$. Kurze, bei 181° schmelzende Prismen.

m-Tetranitrophenyldisulfid (40), $(C_6H_3\overset{4}{NO_2}\overset{2}{NO_2})_2\overset{1}{S_2}$. Gelbe Nadeln, welche gegen 280° explodiren. In heissem Anilin leicht löslich.

Diamidophenyldisulfid (45), Dithioanilin, $\begin{matrix}C_6H_6NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}>S_2$. 1. o-Diamidophenyldisulfid, entsteht durch Oxydation von salzsaurem o-Amidothiophenol, am besten mit Eisenchlorid. Farblose, bei 93° schmelzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Salzsaures Salz. Blättchen, sehr schwer in salzsäurehaltigem Wasser löslich.

p-Diamidophenyldisulfid (68). Die Acetylverbindung entsteht neben derjenigen des Diamidophenyltrisulfids, beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100°. Die Trennung beruht auf der Schwerlöslichkeit der Trithioverbindung in Eisessig. Durch Kochen der Acetylverbindung mit Säuren entstehen Salze des Dithioanilins. Krystallisirt aus viel heissem Wasser in zolllangen, glasglänzenden, grünlichen, dünnen Nadeln, welche bei 78—79° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether und Chloroform. Schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Zweisäurige Base.

Schwefelsaures Salz (68), $C_{12}H_{12}N_2S_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Weisse, sehr feine Nadeln, welche rasch röthlich werden.

Dithioacetanilid (68), $(C_6H_4NHCOCH_3)_2S_2$. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, welche bei 215-217° schmelzen.

Dithiodimethylanilin (80), $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}>S_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Chlorschwefel auf 3 Mol. Dimethylanilin, welche beide in dem 8fachen Vol. Petroläther gelöst sind. Krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in kleinen, gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heissem Benzol, Alkohol und Petroläther. Beim Behandeln der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat entsteht Dioxydimethylanilin, $O_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$. Nascirender Wasserstoff erzeugt ungemein leicht zersetzliches Dimethylamidothiophenol. Mit Säuren entstehen zersetzliche, kaum krystallisirende Salze.

Dithiodiäthylanilin (70), $\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}>S_2$, analog dem vorigen aus Diäthylanilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden Prismen, welche bei 72° schmelzen. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, reichlich in warmem Alkohol, Benzol und Petroläther. Mit Silbernitrat entsteht Dioxydiäthylanilin, $O_2(C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$.

o-Dioxyphenyldisulfid (149), $\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}>S_2$. Dasselbe entsteht bei einstündigem Erhitzen von 2 Mol. Phenolnatrium mit 1 At. Schwefel auf 180—200°. Die erkaltete Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Wasserdampf destillirt, solange das Destillat durch Bleisalze gelb gefällt wird, das Destillat mit Soda neutralisirt und zur Syrupdicke eingedampft. Beim Stehen

scheidet sich das Mononatriumsalz des Disulfids ab, welches nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Alkohol umkrystallisirt und mit Schwefelsäure zerlegt wird. Dickes, in Wasser unlösliches Oel, welches oberhalb 200° unter totaler Zersetzung zu sieden beginnt. Wird von Natriumamalgam zu Oxyphenylmercaptan reducirt.

Kaliumsalz, $C_{12}H_9S_2O_2K + 5H_2O$. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O. Wird durch die äquivalente Menge Kalilauge in das Dikaliumsalz umgewandelt, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Natriumsalz, $C_{12}H_9S_2O_2 \cdot Na + 6H_2O$. Farblose Krystallkrusten.

Dimethyläther, $C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$, entsteht durch Kochen von 1 Mol. Mononatriumsalz, 1 Mol. Natron und 2 Mol. Jodmethyl. Wird das Chlorid der o-Anisolsulfonsäure, o-$C_6H_4<{OCH_3 \atop SO_2Cl}$, zu o-Oxymethylphenylsulfhydrat reducirt und dieses mit Eisenchlorid oxydirt, so entsteht derselbe Aether. Kleine, bei 119° schmelzende Nadeln. Zersetzt sich bei der Destillation. Wird durch Chromsäure und Eisessig zu o-Anisolsulfonsäure oxydirt.

Trithioacetanilid, ${C_6H_4NHCOCH_3 \atop C_6H_4NHCOCH_3}>S_3$, dessen Entstehung oben erwähnt wurde, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, bei 213—214° schmelzenden Blättchen. Nur in Alkohol und Eisessig löslich.

Phenyltetrasulfid (194), ${C_6H_5 \atop C_6H_5}>S_4$. Dasselbe entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von Benzolsulfinsäure und durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiophenol. Dickes, gelbes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Spec. Gew. = 1·297 bei 14·5. Spaltet leicht 2 Atome Schwefel ab unter Bildung von Phenyldisulfid.

Methylphenylsulfon, ${CH_3 \atop C_6H_5}>SO_2$, entsteht durch Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid (15) oder Methylenjodid (16) in alkoholischer Lösung auf 100 resp. 180°. Es wird ausserdem beim Erhitzen von phenylsulfonessigsauren Salzen oder beim Kochen der Säure mit überschüssigem Alkali gebildet.

$$C_6H_5SO_2CH_2COOH = C_6H_5SO_2CH_3 + CO_2.$$

Grosse Tafeln, welche bei 88—89° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Benzol löslich.

Chlormethylphenylsulfon (185), ${CH_2Cl \atop C_6H_5}>SO_2$, aus Dichloressigsäure und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt, krystallisirt in Blättchen, welche bei 52° schmelzen. Wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Methylphenylsulfon (186) umgewandelt.

Dichlormethylphenylsulfon (186), ${CHCl_2 \atop C_6H_5}>SO_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf die wässrige Lösung von Phenylsulfonessigsäure. Schmilzt bei 57°.

Jodmethylphenylsulfon (16), ${CH_2J \atop C_6H_5}>SO_2$, durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Methylenjodid auf 120° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 64·5° schmelzenden Prismen. Wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Methylphenylsulfon (186) umgewandelt.

Aethylphenylsulfon, ${C_2H_5 \atop C_6H_5}>SO_2$, entsteht durch Oxydation von Aethylphenylsulfid (9) mit Kaliumpermanganat, durch Einwirkung von Jodäthyl auf benzolsulfinsaures Natrium (17) und durch Kochen von α-Phenylsulfonpropionsäureäther (15), $CH_3CHSO_2C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$, mit Kalilauge. Grosse, gelbliche, monosymetrische Krystalle (18), welche bei 41—42° schmelzen und unzersetzt oberhalb 300° sieden. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether.

Chloräthylphenylsulfon (19), $\begin{matrix}CH_2ClCH_2\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!SO_2$, durch Erhitzen von Phenylsulfonäthylalkohol mit concentrirter Salzsäure auf 150° oder durch Behandlung desselben mit Phosphorpentachlorid dargestellt, krystallisirt aus Benzol in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche bei 55—56° schmelzen. In siedendem Alkohol und Benzol reichlich, wenig in heissem Wasser löslich. Durch Natriumamalgam wird es in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure zerlegt.

Phenylsulfonäthylalkohol (19), $\begin{matrix}OHCH_2CH_2\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!SO_2$. Derselbe entsteht durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit benzolsulfinsaurem Natrium und wenig Wasser auf 120° und durch Kochen von Aethylendiphenylsulfon mit Kalilauge.

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix}OHCH_2CH_2\\C_6H_5\end{matrix}SO_2 + NaCl.$$

$$\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\|\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}OHCH_2CH_2\\C_6H_5\end{matrix}SO_2 + C_6H_5SO_2K.$$

Dicke, syrupartige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Mit Alkohol und Benzol mischbar, weniger löslich in Aether, wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und alkalihaltigem. Durch Natriumamalgam wird er in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure gespalten. Chromsaures Kalium oxydirt zu Phenylsulfonessigsäure.

Essigsäureäther (19), $CH_3COOC_2H_4SO_2C_6H_5$. Syrupdicke, bitter schmeckende Flüssigkeit.

Benzoesäureäther (19), $C_6H_5COOC_2H_4SO_2C_6H_5$. Weisse, seideglänzende, bei 124 bis 125° schmelzende Krystalle.

Phenylsulfonätherschwefelsäure (19), $OHSO_2OC_2H_4SO_2C_6H_5$, wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenylsulfonäthylalkohol dargestellt und bildet ein in glasglänzenden Nadeln krystallisirendes Bariumsalz, $(SO_4C_2H_4SO_2C_6H_5)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Diphenylsulfonäthyläther (19), $\begin{matrix}C_6H_5SO_2C_2H_4\\C_6H_5SO_2C_2H_4\end{matrix}O$, entsteht neben dem vorigen bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenylsulfonäthylalkohol. Er kann ausserdem durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Alkohol und durch Behandlung von Chloräthylphenylsulfon mit trockenem Silberoxyd dargestellt werden. Glänzende, monokline Nadeln, welche bei 69—70° schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, reichlich in siedendem Benzol und Alkohol.

Diphenylsulfonäthylamin, Imidoäthylphenylsulfon (20), $\begin{matrix}C_6H_5SO_2C_2H_4\\C_6H_5SO_2C_2H_4\end{matrix}\!>\!NH$. Dasselbe wird durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylendiphenylsulfon mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr dargestellt und entsteht dabei neben benzolsulfinsaurem Ammonium:

$$2C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 3NH_3 = 2C_6H_5SO_2NH_4 + (C_6H_5SO_2C_2H_4)_2NH.$$

Es entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloräthylphenylsulfon, Phenylsulfonäthylalkohol und Diphenylsulfonäthyläther. Krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, dem triklinen System angehörend und bei 77—78° schmelzend. In kaltem Wasser kaum, reichlich in heissem und in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Benzol löslich.

Salzsaures Salz (20), $C_{16}H_{19}NS_2O_4 \cdot HCl$. Seideglänzende, bei 192—193° schmelzende Nadeln. Platindoppelsalz, $2(C_{16}H_{19}NS_2O_4HCl) \cdot PtCl_4$. Strohgelbe, glänzende Blättchen. Golddoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln.

Salpetersaures Salz (20), krystallisirt in atlasglänzenden, bei 189—190° schmelzenden Nadeln.

Diphenylsulfonäthylmethylamin (20), $(C_6H_5SO_2C_2H_4)_2NCH_3$. Das

Jodhydrat entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfonäthylamin. Oel. Das salzsaure Salz, $C_{17}H_{21}NS_2O_4HCl$, bildet quadratische, bei 220—221° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Phenylsulfonäthyläthylamin (20), $C_6H_5SO_2C_2H_4NHC_2H_5$, wird durch Einwirkung von Aethylamin auf Aethylendiphenylsulfon dargestellt. Das salzsaure Salz, $C_{10}H_{15}NSO_2 \cdot HCl$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 130° schmelzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylendiphenylsulfon, $C_2H_4{<}\begin{matrix}SO_2C_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$. Dasselbe entsteht durch Oxydation von Aethylendithiophenyläther, durch Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Aethylenbromid (19) und durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α-Dichlorpropionsäure (152) und auf Methylchloroform (190). Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glas-, resp. seideglänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 179·5—180° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig. Es wird durch Natriumamalgam in Alkohol und Benzolsulfinsäure gespalten. Durch Kaliumpermanganat wird Benzolsulfonsäure und Oxalsäure gebildet. Die durch Einwirkung von Kali, Ammoniak und Aethylamin entstehenden Abkömmlinge wurden schon beschrieben.

Aethylidendiphenylsulfon (153), $CH_3CH{<}\begin{matrix}SO_2C_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$, entsteht durch Oxydation von Aethylidendithiophenyl, $CH_3CH(SC_6H_5)_2$, oder von Dithiophenylpropionsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in stark glänzenden, flachen Nadeln, welche bei 101—102° schmelzen und darüber erhitzt, sich zersetzen. In Wasser, in Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in Benzol und Eisessig. Wird selbst beim Erhitzen mit Kali auf 130—140° nicht verändert (Unterschied von Aethylendiphenylsulfon).

Normalpropylphenylsulfon (188), $\begin{matrix}CH_3CH_2CH_2\\C_6H_5\end{matrix}{>}SO_2$, wird durch Destillation von α-Phenylsulfonbuttersäure und durch Einwirkung von Normalpropylbromid auf benzolsulfinsaures Natrium dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen oder Schuppen, welche bei 44° schmelzen.

Isopropylphenylsulfon (188), $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\\C_6H_5\end{matrix}{>}SO_2$, aus Isopropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt, ist ein gelbes Oel, welches bei — 10° noch nicht erstarrt.

Phenylsulfonessigsäure, $C_6H_5SO_2CH_2COOH$. Die Säure entsteht durch Oxydation von Thiophenylessigsäure (29) mit Kaliumpermanganat, durch Eindampfen der Lösungen äquivalenter Mengen von benzolsulfinsaurem und monochloressigsaurem Natrium (30) (bei Anwendung der Kaliumsalze entsteht Kohlensäure und Methylphenylsulfon), bei der Oxydation von Phenylsulfonäthylalkohol (20) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und beim Erwärmen von Diphenylsulfonaceton mit alkoholischem Kali (150). Krystallisirt aus Aether oder Benzol in kleinen Nadeln, aus Alkohol oder Chloroform in dicken, farblosen Tafeln, welche dem monoklinen System angehören. Der Schmelzpunkt wird zu 109° (29), 110—111° (30) und 111·5—112·5° (20) angegeben. Ueber 160° zerfällt sie in Kohlensäure und Methylphenylsulfon. In heissem Wasser, in Alkohol, Aether, siedendem Benzol und Chloroform leicht löslich. Natriumamalgam reducirt die Säure in wässriger Lösung zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure, resp. Thiophenol.

Salze. Bariumsalz, $(C_8H_7SO_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in glasglänzenden, glatten Nadeln. Bleisalz (150), $(C_8H_7SO_4)_2Pb + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Calciumsalz, $(C_8H_7SO_4)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (150).

Kupfersalz, $(C_8H_7SO_4)_2Cu + 2H_2O$, scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in grossen, glasglänzenden, smaragdgrünen Krystallen ab, welche stark pleochroïtisch sind. Triklin.

Silbersalz, $C_8H_7SO_4Ag$. Schwach grün gefärbte, in Wasser kaum lösliche Nadeln.

Aethyläther (20), $C_6H_5SO_2CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Phenylsulfonessigsäure und durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium mit Chloressigsäureäthyläther. Krystallisirt in wasserhellen Nadeln oder Säulen, welche bei 41—42° schmelzen. Giebt ein Natriumsalz, $C_6H_5SO_2CHNaCOOC_2H_5$.

Amid (20), $C_6H_5SO_2CH_2CONH_2$, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Quecksilbersalz, $(C_6H_5SO_2CH_2NH)_2Hg$, bildet undeutliche Krystalle, welche bei 213—215° unter Zersetzung schmelzen.

Phenylsulfonäthylessigsäureäthyläther, $C_6H_5SO_2CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen eines Gemisches von Phenylsulfonsäureäthyläther, Jodäthyl und Natriumalkoholat dargestellt, krystallisirt in rhombischen, bei 62·5° schmelzenden Prismen.

Phenylsulfinallylessigsäureäthyläther, $C_6H_5SO_2CH(C_3H_5)CO_2C_2H_5$, in analoger Weise mittelst Jodallyl dargestellt, krystallisirt in rhombischen, bei 64·5° schmelzenden Prismen.

α-Phenylsulfonpropionsäureäther, $CH_3CH{<}^{SO_2C_6H_5}_{COOC_2H_5}$, entsteht durch Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit α-Chlorpropionsäureäther. Flüssigkeit.

β-Phenylsulfonpropionsäure (156), $CH_2{<}^{SO_2C_6H_5}_{COOC_2H_5}$, entsteht beim Eindampfen molekularer Mengen von β-Jodpropionsäure und Benzolsulfinsäure mit der zur Neutralisation nöthigen Menge von kohlensaurem Natrium. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in glasglänzenden Tafeln, welche bei 123—124° schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, etwas reichlicher in Aether. Beim Erhitzen bis zur Destillation tritt Zersetzung ein. Wird beim Erhitzen mit Kali auf 180° nicht verändert. Chlor und Brom sind ohne Einwirkung auf die wässrige Lösung der Säure.

Kaliumsalz, $C_9H_9SO_4K + \frac{1}{2}H_2O$. Hygroskopische Nadeln.

Aethyläther, $C_9H_9SO_4C_2H_5$. Dickes, in Wasser unlösliches, geruchloses Oel.

Amid, $C_9H_9SO_4NH_2$. Perlmutterglänzende, bei 123—124° schmelzende Tafeln.

α-Phenylsulfonnormalbuttersäure (188), ${}^{C_6H_5SO_2}_{C_2H_5}{>}CHCOOH$, entsteht aus α-Bromnormalbuttersäure und benzolsulfinsaurem Natrium. Glasglänzende, scheinbar rhombische Nadeln, welche bei 123—124° schmelzen. Leicht in Aether und Alkohol, weniger leicht in Wasser löslich. Zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Normalpropylphenylsulfon. Bei Gegenwart von Alkalien erfolgt diese Spaltung bei 100°.

Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}O_4S)_2Ba$, ist gummiartig.

Phenylsulfonaceton (150), ${}^{CH_3COCH_2}_{C_6H_5}{>}SO_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Monochloraceton. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, doppelt brechenden Platten, welche bei 57° schmelzen. In kaltem Wasser kaum, in heissem und in Alkohol sehr reichlich, in Aether, Benzol und Chloroform reichlich löslich. Dasselbe bildet mit Natriumsulfit eine krystallinische Verbindung. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Kohlensäure, Essigsäure und Benzolsulfonsäure oxydirt. Durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure; durch Zink und Salzsäure derselbe Alkohol neben Phenylsulfhydrat.

Phenylsulfonacetoxim (150), $\begin{matrix}CH_3C(NOH)CH_2\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$, aus salzsaurem Hydroxylamin und dem Keton dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 147—148° schmelzenden Nadeln.

Phenylsulfonacetonphenylhydrazin (150), $\begin{matrix}CH_3(N_2HC_6H_5)CH_2\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$. Hellgelbe, seideglänzende, bei 129° schmelzende Nadeln.

Phenylsulfonacetonamin (150), $\begin{matrix}CH_3C(NH)CH_2\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$. Tafeln, welche bei 110 bis 111° schmelzen.

Phenylsulfonacetonphenylmercaptol (150), $C_6H_5SO_2CH_2C{<}\begin{matrix}CH_3\\(SC_6H_5)_2\end{matrix}$, aus Thiophenol und Phenylsulfonaceton mittelst Salzsäure dargestellt, krystallisirt in glasglänzenden, bei 103—104° schmelzenden Nadeln.

Phenylsulfonbromaceton (150), $\begin{matrix}CH_2BrCOCH_2\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. in Benzol gelöstes Phenylsulfonaceton. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 96° schmelzen. In Wasser kaum, in heissem Alkohol, in Benzol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Phenylsulfondibromaceton (150), $\begin{matrix}CHBr_2COCH_2\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$. Farblose, seideglänzende Nadeln, welche bei 113—114° schmelzen.

Diphenylsulfonaceton (150), $CO{<}\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$. Wird aus Phenylsulfonbromaceton und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Rectanguläre Tafeln oder kleine Säulen, welche bei 149° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Chloroform und heissem Eisessig, reichlich in Aceton. Wird durch alkoholische Kalilauge in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonessigsäure gespalten.

Diphenylsulfonacetoxim (150), $OHN=C{<}\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$. Farblose, breite, rectanguläre Tafeln, welche bei 136—137° schmelzen. In Alkohol und Wasser löslich.

Diphenylsulfonacetonphenylhydrazin (150), $C_6H_5N_2H=C{<}\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$. Schwach gelbliche, bei 171° schmelzende Nadeln.

Diphenylsulfacetonamin (150), $NH=C{<}\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Diphenylsulfonaceton bei 100° entsteht eine in kleinen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich nach obiger Formel zusammengesetzt ist.

Diphenylsulfonacetonphenylmercaptol (150), $\begin{matrix}C_6H_5S\\C_6H_5S\end{matrix}>C{<}\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$, mikroskopische Krystalle, welche bei 190—191° schmelzen.

Diphenylsulfoxyd (81), $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>SO$.

Dasselbe entsteht beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in ein Gemisch von 100 Grm. Benzol und 35 Grm. Aluminiumchlorid, welches auf dem Wasserbade erwärmt wird, oder beim Eintragen von 30 Grm. Aluminiumchlorid in ein Gemisch von 50 Grm. Benzol und 16 Grm. Thionylchlorid, $SOCl_2$, welchem zum Schluss noch 20 Grm. Benzol zugesetzt werden. Nachdem das Produkt eine halbe Stunde erhitzt ist, wird in Wasser gegossen, das Aluminiumoxydhydrat durch Lösen in Natronlauge entfernt, das aufschwimmende Oel nach dem Kochen über Chlorcalcium vom Benzol durch Erhitzen befreit und das Oxyd aus Petroläther umkrystallisirt.

Farblose, kleine Krystalle, welche bei 70·5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem, leicht in heissem Petroläther. Wird durch Kaliumpermanganat in Diphenylsulfon, durch Natrium in Diphenylsulfid übergeführt. Dnrch Einwirkung von Salpeter und Schwefelsäure entsteht

Dinitrodiphenylsulfoxyd (81), $(C_6H_4NO_2)_2\cdot SO$. Mikroskopische, bei 116° schmelzende Krystalle.

Diphenylsulfon, Sulfobenzid, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$. Dasselbe entsteht durch

Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (82), von Chlorschwefelsäure (83) und von Pyroschwefelsäure (82) auf Benzol, durch Oxydation von Phenylsulfid (72, 84), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (74) auf Benzolsulfonsäurechlorid und Benzol, von Quecksilberdiphenyl (85) auf Benzolsulfonsäurechlorid und durch Destillation von Benzolsulfinsäure (86).

Zur Darstellung löst man Benzol in stark rauchender Schwefelsäure oder vermischt dasselbe mit Schwefelsäureanhydrid, giesst in Wasser und krystallisirt das sich abscheidende Diphenylsulfon aus heissem Alkohol um.

Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, aus Benzol in monoklinen Prismen, welche bei 128—129° schmelzen. Siedet unter 722·05 Millim. Druck auf 0°, reducirt bei 376·4°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol. Mit rauchender Schwefelsäure geht es beim Erhitzen in Benzolsulfonsäure über. Phosphorpentachlorid und Chlor erzeugen beim Erwärmen Chlorbenzol und Benzolsulfonsäurechlorid. Beim Schmelzen mit Kali entstehen neben wenig Thiophenol und Phenylsulfid, Phenol, Diphenyl und schweflige Säure. Wird von Zink und Salzsäure nicht reducirt. Substitutionsprodukte des Diphenylsulfons entstehen aus demselben durch direkte Substitution, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf substituirte Benzole, durch Oxydation von Substitutionsprodukten des Phenylsulfids und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf substituirte Benzole und Benzolsulfonsäurechloride.

Chlordiphenylsulfon (74, 87), $C_6H_5SO_2C_6H_4Cl$. Grauweisse Blätter, welche bei 91·5° schmelzen. Siedet unter 718·5 Millim. Druck bei 288·6—289·4°.

Dichlordiphenylsulfon, $C_{12}H_8Cl_2SO_2$. o-Dichlordiphenylsulfon (88). Aus o-Dichlorbenzol und Schwefelsäureanhydrid dargestellt, schmilzt bei 173—174°. Siedet unter Zersetzung oberhalb 360°.

m-Dichlordiphenylsulfon (89). Durch Einwirkung von Chlor und Jod auf Diphenylsulfon entstehend, ist ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel.

p-Dichlordiphenylsulfon (74), aus Chlorbenzol und Chlorschwefelsäure dargestellt, krystallisirt in weissen Blättchen. Schmilzt bei 141° resp. 147°.

p-Dibromdiphenylsulfon (74), $C_6H_4BrSO_2C_6H_4Br$, aus Brombenzol und Chlorschwefelsäure dargestellt, krystallisirt in langen, bei 172° schmelzenden Nadeln.

Nitrodiphenylsulfon (90), $C_6H_5SO_2C_6H_4NO_2$. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Diphenylsulfon dargestellt, bildet mikroskopische, bei 90—92° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

Dinitrodiphenylsulfon, $C_6H_4NO_2SO_2C_6H_4NO_2$. Durch Nitriren von Diphenylsulfon (90) und durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrobenzol (91) dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden, rhombischen, in Alkohol leicht löslichen Täfelchen. Der Schmelzpunkt wird zu 164° und 197° angegeben.

o-p-Tetranitrodiphenylsulfon (43), $C_6H_3(NO_2)_2SO_2C_6H_3(NO_2)_2$. Durch Oxydation des entsprechenden Sulfids dargestellt, krystallisirt in gelblichen, bei 240—241° schmelzenden Prismen.

Amidodiphenylsulfon (90), $C_6H_5SO_2C_6H_4NH_2$, durch Reduction der Nitroverbindung mit Schwefelammonium dargestellt, bildet mikroskopische Krystalle. Salzsaures Salz, $C_{12}H_{11}NSO_2 \cdot HCl$, schmilzt bei 90°.

Dimethylamidodiphenylsulfon (93), $C_6H_5SO_2C_6H_4N(CH_3)_2$. Dasselbe entsteht neben Methylviolett und Tetramethyldiamidodiphenylmethan beim Erwärmen von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid. Weisse, bei 82° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht loslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in Chlormethyl, Anilin und Benzol, mit Zink und Schwefelsäure in Thiophenol und Dimethylanilin. Durch rauchende Salpetersäure entstehen Nitrobenzolsulfonsäuren und Pentanitrodimethylanilin.

Diamidodiphenylsulfon (90, 91), $C_6H_4NH_2SO_2C_6H_4NH_2$. Der Monoverbindung

analog aus Dinitrodiphenylsulfid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 168° schmelzenden Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heissem. Salzsaures Salz, $C_{12}H_{12}N_2SO_2 \cdot 2HCl$. Vierseitige Prismen.

Diacetylamidodiphenylsulfon (92), $SO_2(C_6H_4NHCOCH_3)_2$. Durch Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Acetanilid dargestellt, krystallisirt in Nadeln.

Diphenylamidodinitrodiphenylsulfon (115), $SO_2[C_6H_2(NO_2)(NHC_6H_5)]_2$, aus Dinitrodioxydiphenylsulfon mit Anilin dargestellt, krystallisirt in rothen Prismen.

Dioxydiphenylsulfon, Oxysulfobenzid (110), $\begin{matrix}HOC_6H_4\\HOC_6H_4\end{matrix}\!\!>SO_2$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung (110, 111) werden 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure 3—5 Stunden auf 180—190° erhitzt, das Produkt nach und nach in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Um Spuren eines röthlichen Farbstoffes zu entfernen, kann man das Sulfon in Ammoniak lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen.

Das Dioxydiphenylsulfon (112) krystallisirt aus Wasser in orthorhombischen Prismen, welche bei 239° schmelzen. Spec. Gew. (112) = 1·3663 bei 15°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. In Alkalien und kohlensauren Alkalien ist es leicht löslich, in letzteren beim Erwärmen und unter Kohlensäureausscheidung. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, von Brom, Jod und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 180—190° entsteht Phenolmono- und Disulfonsäure, mit rauchender Schwefelsäure entsteht Phenoltrisulfonsäure.

Salze. Ammoniumsalz, $C_{12}H_9SO_4 \cdot NH_4$. Kleine Nadeln. Verliert einen Theil des Ammoniaks bereits über Schwefelsäure.

Natriumsalz, $C_{12}H_9SO_4Na + H_2O$. Kurze Prismen.

Dimethyläther (111), $SO_2(C_6H_4OCH_3)_2$. Dünne, quadratische Blättchen, welche bei 130° schmelzen.

Diäthyläther (111), $(C_6H_4OC_2H_5)_2SO_2$. Quadratische, bei 159° schmelzende Blättchen.

Diisoamyläther (111), $(C_6H_4OC_5H_{11})_2SO_2$. Bei 98° schmelzende Blättchen.

Diacetyläther (110), $(C_6H_4OCOCH_3)_2SO_2$. Nadeln.

Tetrachlordioxydiphenylsulfon, $(C_6H_2Cl_2OH)_2SO_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 288—289° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Spec. Gew. (112) = 1·7774 bei 16°.

Dibromdioxydiphenylsulfon (111), $(C_6H_3BrOH)_2SO_2$. Es sind nur Aether dargestellt.

Dimethyläther (111), $(C_6H_3BrOCH_3)_2SO_2$. Weisse, bei 166° schmelzende Krystallblättchen.

Diäthyläther (111), $(C_6H_3BrOC_2H_5)_2SO_2$. Bei 183° schmelzende Blättchen.

Diamyläther (111), $(C_6H_3BrOC_5H_{11})_2SO_2$. Weisse, bei 100° schmelzende Blättchen.

Tetrabromdioxydiphenylsulfon (111), $(C_6H_2Br_2OH)_2SO_2$. Kurze, dicke, monokline Prismen, welche bei 278—279° schmelzen. Spec. Gew. (112) = 2·3775 bei 17°.

Tetrajoddioxydiphenylsulfon (111), $(C_6H_2J_2OH)_2SO_2$. Mikroskopische, bei 260—270° schmelzende Nadeln. Spec. Gew. (112) = 2·7966 bei 19°.

Dinitrooxydiphenylsulfon (110), $(C_6H_3NO_2OH)_2SO_2$, entsteht beim Erwärmen von Dioxyphenylsulfon mit Salpetersäure (1·2—1·3 spec. Gew.). Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, Aether und Benzol. Es bildet gelbroth gefärbte Salze.

Dimethyläther (111), $(C_6H_3NO_2OCH_3)_2SO_2$. Mikroskopische, monokline Prismen, welche bei 214—215° schmelzen.

Diäthyläther (111), $(C_6H_3NO_2OC_2H_5)_2SO_2$. Glänzende, bei 192° schmelzende Nadeln oder Blättchen.

Diamyläther (111), $(C_6H_3NO_2OC_5H_{11})_2SO_2$. Perlmutterglänzende, sechsseitige Blättchen oder Prismen, welche bei 150—151° schmelzen.

Tetranitrodioxydiphenylsulfon (113), $(C_6H_2(NO_2)_2OH)_2SO_2$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. der Dinitroverbindung mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·8) auf 70—80°, welches 10—15 Minuten unterhalten wird. Krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, strohgelben Nadeln, welche bei 253° schmelzen. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich. Zersetzt kohlensaure Salze. Das Kalium- und Natriumsalz sind krystallinisch. Mit 2 Mol. Essigsäure entsteht eine krystallisirende Doppelverbindung.

Dibromdinitrodioxydiphenylsulfon (114), $(C_6HBr_2(NO_2)_2OH)_2SO_2$. Strohgelbe, bei 284—285° schmelzende Nadeln.

Dijoddinitrodioxydiphenylsulfon (114), $(C_6HJ_2(NO_2)_2OH)_2SO_2$. Feine, bei 294—295° schmelzende Nadeln.

Diamidodioxydiphenylsulfon (115), $(C_6H_3NH_2OH)_2SO_2$, entsteht durch Reduction der Dinitroverbindung mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser in grossen Krystallen.

Salzsaures Salz, $SO_2(C_6H_3NH_2OH)_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Lange, farblose Nadeln.

Jodwasserstoffsaures Salz, $SO_2(C_6H_3NH_2OH)_2 \cdot 2JH + H_2O$. Far blose Nadeln.

Schwefelsaures Salz, $SO_2(C_6H_3NH_2OH)_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Dicke Prismen. Schwer öslich in Was ser.

Jodwasserstoff-Dimethyläther (111) und Diäthyläther (111), krystallisiren beide in Nadeln.

Phenyldisulfoxyd, $C_6H_5SO_2SC_6H_5$, s. Sulfonsäuren.

Nitrodiphenylaminsulfoxyd (127), $NH\!<\!\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_4\end{smallmatrix}\!>\!SO$, entsteht neben zwei isomeren Dinitroverbindungen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Thiodiphenylamin, kann jedoch nicht rein dargestellt werden.

Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (127), $NH\!<\!\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}\!>\!SO$. Durch vorsichtiges Eintragen von 1 Thl. Thiodiphenylamin in 10 Thle. Salpetersäure von 1·48 spec. Gew. und 10 Thle. Salpetersäure von 1·40 spec. Gew. unter Eiskühlung, entstehen zwei isomere Dinitroverbindungen, von denen die α-Verbindung als die schwerlöslichste zuerst ausfällt.

α-Paradinitrodiphenylaminsulfoxyd, krystallisirt aus siedendem Anilin in kleinen, rothgelben Nadeln oder feinen, kurzen Prismen. Schmilzt bei höherem Erhitzen unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und den meisten üblichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig. Auch in siedendem Anilin schwer löslich. In Alkalien und Ammoniak mit blutrother Farbe löslich und daraus durch Kohlensäure fällbar. Durch Zinn und Salzsäure wird es in p-Diamidothiodiphenylamin übergeführt. Das Acetylderivat, $CH_3CON\!<\!\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}\!>\!SO$, krystallisirt in hellgelben Nadeln.

β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd. Citronengelbes Pulver, in Wasser, Alkohol etc. wenig löslich. In Anilin und rauchender Salpetersäure leichter löslich als die α-Verbindung. In Alkalien mit blutrother Farbe löslich und durch Säuren wieder fällbar.

Methyldinitrodiphenylaminsulfoxyd (127), $CH_3N<\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}>SO$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylthiodiphenylamin dargestellt, kryrtallisirt in kleinen Prismen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Unlöslich in Alkalien.

Methyldiphenylaminsulfon (123), $CH_3N<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>SO_2$, entsteht bei der Oxydation von Methylthiodiphenylamin mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, farblosen Spiessen, aus Eisessig in Prismen. Schmilzt bei 222°. In kaltem Alkohol, Eisessig und Aether schwer löslich. Löst sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure mit königsblauer Farbe, welche durch Wasser in violettbraun übergeht.

Methylenazur (130), $N<\begin{smallmatrix}C_6H_3N(CH_3)_2\\C_6H_3N(CH_3)_2J\end{smallmatrix}>SO_2$, entsteht neben anderen Farbstoffen bei längerem Kochen von Methylenblau mit Silberoxyd und Wasser. Feine, grüne, dünne Nadeln.

Benzolsulfinsäure, $C_6H_5SO_2H$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub, von Zinkäthyl (157) und von Mercaptiden (158) auf Benzolsulfonsäurechlorid:

$$2C_6H_5SO_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5SO_2)_2Zn + 2C_2H_5C,$$
$$2C_6H_5SO_2Cl + 2(C_2H_5S)_2Pb = (C_6H_5SO_2)_2Pb + 2(C_2H_5)_2S + PbCl_2.$$

Phenyldisulfid zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in benzolsulfinsaures Kalium und Thiophenolkalium. Wird Schwefligsäureanhydrid (159) in Benzol geleitet, welches mit Aluminiumchlorid versetzt ist, so entsteht direkt Benzolsulfinsäure. Sie entsteht ebenfalls beim Kochen von Phenylbenzolsulfazid (171) mit Barytwasser:

$$C_6H_5SO_2NHNHC_6H_5 + H_2O = C_6H_5SO_2H + C_6H_5 + H_2O + 2N.$$

Zur Darstellung (160) wird Benzolsulfonsäurechlorid in dem mehrfachen Vol. Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die breiige Masse wird auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Zinksalz durch Behandlung mit Soda in das Natriumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zerlegt.

Die Säure krystallisirt in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln oder Prismen, welche bei 83—84° schmelzen (161). Sie zersetzt sich beim Erhitzen über 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und in Aether. Zerfällt (162), besonders bei Gegenwart von Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Benzol und Kaliumsulfit. Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und concentrirter Salzsäure entsteht neben Phenyldisulfoxyd Phenylbenzolsulfazid (163):

$$3C_6H_5SO_2H + C_6H_5NHNH_2 = \binom{C_6H_5}{C_6H_5}_2 S_2O_2 + C_6H_5SO_2NHNHC_6H_5 + H_2O.$$

Bariumsalz (157), $(C_6H_5SO_2)_2Ba$. Warzen.

Zinksalz (160), $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$. Kleine, fettglänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche Blättchen.

Anhydrid (168), $\begin{smallmatrix}C_6H_5SO\\C_6H_5SO\end{smallmatrix}>O$, aus Chlorkohlenoxyd und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt, in Aether und Benzol unzersetzt löslich.

Aethyläther (164), $C_6H_5SO_2C_2H_5$. Derselbe entsteht neben wenig Phenylsulfonameisensäureäther, $C_6H_5SO_2COOC_2H_4$, von welchem er nicht getrennt werden kann, durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf benzolsulfinsaures Natrium. Bildet sich auch beim Einleiten von Salzsäure in Benzolsulfinsäure und Alkohol. Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und nicht unzersetzt destillisbar. In Wasser unlöslich; mit Alkohol, Aether und Benzol mischbar. Wird durch concentrirte Kalilauge in Benzolsulfinsäure (resp. Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfon-

säure) und Alkohol gespalten. Alkoholisches Ammoniak bewirkt dieselbe Zersetzung. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff zerfällt er in Aethylmercaptan und Benzolsulfinsäure resp. Zersetzungsprodukte derselben.

Dibenzsulfhydroxamsäure (166), $(C_6H_5SO_2)_2NOH$. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf eine wässrige Lösung gleicher Mol. benzolsulfinsaures und salpetrigsaures Natrium. Farblose Krystalle, welche bei 109° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen auf 90° oder beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibenzsulfhydroxamsäure entsteht die Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$, welche aus ihrer Lösung in rhomboëdrischen, bei 98·5° schmelzenden Krystallen abgeschieden wird. Derselbe Körper entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure.

Chlorbenzolsulfinsäure (167), $C_6H_4ClSO_2H$, aus Chlorbenzolsulfonsäurechlorid dargestellt, krystallisirt in kleinen Nadeln oder langen, dünnen Säulen, welche bei 88—89° schmelzen. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Salze sind theilweise krystallinisch.

m-Nitrobenzolsulfinsäure (171), $C_6H_4NO_2SO_2H$, aus m-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Leicht in Aether, schwer in Alkohol löslich.

Kaliumsalz, $C_6H_4NO_2SO_2K$. Gelbliche Prismen.

Bariumsalz, $(C_6H_4NO_2SO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche, gelbliche Prismen.

Silbersalz, $(C_6H_4NO_2SO_2Ag$. Schwer lösliche Nadeln.

p-Nitrobenzolsulfinsäure (171), $C_6H_4NO_2SO_2H$, analog der vorigen dargestellt, krystallisirt in Blättchen, welche bei 120° schmelzen. In Aether schwerer löslich als die Metaverbindung.

Bariumsalz, $(C_6H_4NO_2SO_2)_2Ba + H_2O$. Gelbliche Prismen.

Tolylsulfhydrate, Thiokresole, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{SH}$.

o-Thiokresol (93), o·$C_6H_4{<}^{CH_3}_{SH}$, ist aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäurechlorid dargestellt. Dasselbe wird zunächst durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in p-Brom-o-Thiokresol übergeführt, und dieses durch 6 Wochen lang fortgesetzte Behandlung mit Natriumamalgam in kalter, alkoholischer Lösung in das Thiokresol umgewandelt. Farblose Blätter, welche bei 15° schmelzen. Siedet bei 193° (94). Das Bleisalz ist ein ziegelrother Niederschlag.

p-Amido-o-Thiokresol (95), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{4}{NH_2}\underset{2}{SH}$, entsteht durch Reduction von p-Nitro-o-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure. Riecht schwach mercaptanartig und schmilzt bei 42°. Löslich in Aether, Alkohol, Säuren und Alkalien. Wird durch den Sauerstoff der Luft, leichter durch Eisenchlorid zu Amidotolyldisulfid oxydirt.

Salzsaures Salz (95), $C_7H_9NS \cdot HCl$. Sechsseitige Tafeln oder Prismen.

Acetat (95), $C_6H_3CH_3SHNHCO_2CH_3$. Feine, bei 195° schmelzende Nadeln.

o-Amido-Thiokresol (95), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{6?}{SH}$, entsteht durch Reduction des bei 36° schmelzenden o-Nitrotoluolsulfonsäurechlorids. Farbloses Oel.

Salzsaures Salz, $C_7H_9NS \cdot HCl + H_2O$. Glänzende, sechsseitige Tafeln.

m-Thiokresol (93), m·$C_6H_4{<}^{CH_3}_{SH}$, entsteht durch Reduction von o-Brom-m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure. Mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei —20° nicht erstarrendes Oel. Siedet bei 195—205° (94).

o-Brom-m-Thiokresol (93), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{SH}$. Mit Wasserdämpfen flüchtige, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

p-Amido-m-Thiokresol (95), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{4}{NH_2}\underset{3}{SH}$, aus dem Chlorid der p-Amido-m-Toluolsulfonsäure dargestellt, ist ein dickflüssiges, leicht oxydirbares Oel. Liefert Anhydrobasen, welche in analoger Weise wie diejenigen des o-Amidothiophenols entstehen.

Methenylamidothiokresol (95), $CH_3C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}N\\S\end{smallmatrix}{>}CH$. Schmilzt bei 15° und siedet bei 255°. Löslich in Alkohol und Aether. Die Salze zerfallen beim Eindampfen.

Aethenylamidothiokresol (95), $CH_3C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}N\\S\end{smallmatrix}{>}C-CH_3$. Gleicht der vorigen Verbindung.

Benzenylamidothiokresol (95), $CH_3C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}N\\S\end{smallmatrix}{>}C-C_6H_5$. Weisse, bei 125° schmelzende Nädelchen.

m-Tolyldisulfid (93), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}{>}S_2$. Oel, welches bei $-22°$ flüssig bleibt und unter Zersetzung siedet. o-Dibromtolyldisulfid, $(CH_3C_6H_3Br)_2S_2$, bildet lange, bei 76—78° schmelzende Nadeln.

p-Thiokresol, p-$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\SH\end{smallmatrix}$, entsteht durch Reduction von p-Toluolsulfonsäurechlorid (97) mit Zink und Schwefelsäure und krystallisirt aus Aether in grossen, bei 43—44° schmelzenden Blättern. Der Siedepunkt wird zu 194° (94) und 190·2—191·7° (96) angegeben. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

o-Amido-p-Thiokresol (95), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{SH}$, aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure dargestellt, ist ein zähflüssiges Oel. Bildet ein bei 240° schmelzendes Acetat.

Aethyl-p-tolylsulfid (98), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_4CH_3\end{matrix}{>}S$, aus p-Thiokresolzink und Bromäthyl dargestellt, siedet bei 220—221°. Spec. Gew. = 1·0016 bei 17·5°.

p-Tolylsulfid (99), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}{>}S$, entsteht durch trockne Destillation von Thiokresolblei und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln. Schmilzt bei 56—57° und siedet unzersetzt oberhalb 300°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether.

Diamidotolylsulfid, p-Thiotoluidin (67, 100), $\begin{matrix}C_6H_3CH_3NH_2\\C_6H_3CH_3NH_2\end{matrix}{>}S$, entsteht beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel und Bleioxyd. Es krystallisirt in grossen, farblosen, bei 103° schmelzenden Blättern oder Nadeln. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin löslich.

Salze (67, 100). Salzsaures Salz (67), $C_{14}H_{16}N_2S\cdot 2HCl$. Lange Prismen. Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2S\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Salz (100), $C_{14}H_{16}N_2S\cdot 2HBr$. Farblose Nadeln.

Jodwasserstoffsaures Salz (100), $C_{14}H_{16}N_2S\cdot 2HJ$. Flache, bräunlich gefärbte Nadeln.

Schwefelsaures Salz (67), $C_{14}H_{16}N_2S\cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Nadeln aus schwefelsäurehaltigem Wasser. Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Pikrinsaures Salz (100), $C_{14}H_{16}N_2S\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallisirt aus Benzol in schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln, welche bei 179° schmelzen. In kaltem Wasser und Aether kaum löslich.

Diacetylthiotoluidin (100), $(C_6H_3CH_3NHCOCH_3)_2S$. Atlasglänzende, weisse, bei 211° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Dibenzoylthiotoluidin (100), $(C_6H_3CH_3NHCOC_6H_5)_2S$. Weisse, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln, welche bei 185—186° schmelzen.

Thiotolylurethan (100), $(C_6H_3CH_3NHCO_2C_2H_5)_2S$. Aus Chlorkohlensäureäther und

Thiotoluidin dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 113° schmelzenden Nadeln. In Benzol, Aether und Alkohol löslich.

Thiotolyldiharnstoff (100), $(C_6H_3CH_3NHCONH_2)_2S$. Aus salzsaurem Thiotoluidin und cyansaurem Kalium dargestellt, krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Schmilzt bei 150—151°. In Alkohol, Aether, warmem Benzol und Wasser löslich.

Thiotolyldithioharnstoff (100), $(C_6H_3CH_3NHCSNH_2)_2S$, in analoger Weise aus Rhodanammonium dargestellt, ist ein weisses, amorphes, bei 120—121° schmelzendes Pulver. Schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol löslich.

Thiotolyldiphenylthioharnstoff (100), $(C_6H_3CH_3NHCSNHC_6H_5)_2S$, mittelst Phenylsenföl dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 134° schmelzenden Nadeln. In Aether, Alkohol und Benzol löslich.

Dithiotolyldiharnstoff (100), $CO{<}^{NHC_7H_6SC_7H_6NH}_{NHC_7H_6SC_7H_6NH}{>}CO$. Grauweisses, amorphes Pulver.

Dithiotolyldithioharnstoff (100), $CS{<}^{NHC_7H_6SC_7H_6NH}_{NHC_7H_6SC_7H_6NH}{>}CS$. Weisses, amorphes, bei 228—231° schmelzendes Pulver.

Dithiotolyldiguanidin (100), $NH = C{<}^{NHC_7H_6SC_7H_6NH}_{NHC_7H_6SC_7H_6NH}{>}C = NH$. Weisses, amorphes, bei 194—196° schmelzendes Pulver.

Dithiotolyldiphenylguanidin (100), $C_6H_5N = C{<}^{NHC_7H_6SC_7H_6NH}_{NHC_7H_6SC_7H_6NH}{>}C = NC_6H_5$. Braunes, bei 118—119° schmelzendes Harz.

Thiotolyldiphenylguanidin (100), $\left(C_7H_6NHC{<}^{NHC_6H_5}_{NH}\right)_2S$. Weisse, bei 152—153° schmelzende Nadeln.

Thiotolyltetraphenylguanidin (100), $\left(C_7H_6NHC{<}^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}\right)_2S$. Graues, amorphes, bei 106° schmelzendes Pulver.

Dioxythiotoluol (100), $(C_6H_3CH_3OH)_2S$, wird aus der Tetrazoverbindung des Thio-p-Toluidins dargestellt, und ist ein amorphes, bei 135° schmelzendes Pulver.

Phenyl-p-Tolyldisulfid (10), ${}^{C_6H_5}_{C_6H_4CH_3}{>}S_2$, entsteht durch Einwirkung von 2 At. Brom auf eine ätherische Lösung gleicher Moleküle Thiophenol und p-Thiokresol. Dickliches, schwach gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel, welches mit Alkohol und Aether mischbar ist. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

p-Tolyldisulfid (74), ${}^{C_6H_4CH_3}_{C_6H_4CH_3}{>}S_2$. Eine ammoniakalisch alkoholische Lösung von p-Thiokresol oxydirt sich an der Luft zu Disulfid. Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf p-Thiokresol. Weisse, bei 43° schmelzende Nadeln oder Blätter. In Alkohol und Aether löslich.

Methyl-p-Tolylsulfon (15), ${}^{CH_3}_{C_6H_4CH_3}{>}SO_2$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf p-Tolylsulfonessigsäure und beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Jodmethyl. Krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, bei 86—87° schmelzenden Nadeln. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Jodmethyl-p-Tolylsulfon (186), ${}^{CH_2J}_{C_6H_4CH_3}{>}SO_2$, aus Methylenjodid und p-toluolsulfinsaurem Natrium dargestellt, schmilzt bei 126°. Nadeln.

Aethyl-p-Tolylsulfon (15, 101), ${}^{C_2H_5}_{C_6H_4CH_3}{>}SO_2$, wird durch Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Jodäthyl, von p-Tolylpropionsäure,

$CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2C_6H_4CH_3}{COOH}$, mit concentrirter Kalilauge und durch Oxydation von Aethyltolylsulfid dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in trimetrischen, bei 55—56° schmelzenden Tafeln. Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

p-Tolylsulfonäthylalkohol (102), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CH_2OH}{C_6H_4CH_3}>SO_2$, entsteht durch Erhitzen von Glycolchlorhydrin und p-tolylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung auf 150° und durch Kochen von Aethylenditolylsulfon mit verdünnter Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in langen, bitter schmeckenden Nadeln, welche bei 54—55° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

p-Tolylsulfonäthylchlorid (102), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CH_2Cl}{C_6H_4CH_3}>SO_2$, aus dem Alkohol und Phosphorpentachlorid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 78—79° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

p-Tolylsulfonäthyljodid (102), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CH_2J}{C_6H_4CH_3}>SO_2$, aus dem Alkohol durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° dargestellt, krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 99·5—100·5° schmelzenden Nadeln. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Di-p-Tolylsulfonäthyloxyd (102), $\left(O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}\right)_x$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Aethylenditolylsulfon und krystallisirt aus Alkohol in dicken, bei 83—84° schmelzenden Nadeln. In Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Di-p-Tolylsulfonäthylsulfid (102), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}>S$, aus dem Chlorid mit Kaliumsulfhydrat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 150—160° schmelzenden Nadeln.

Benzoesäure-p-Tolylsulfonäthyläther (102), $SO_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CH_2COO|C_6H_5}{C_6H_4CH_3}$. Sternförmig gruppirte, bei 175—176° schmelzende Nadeln.

Di-p-Tolylsulfonäthylamin (102), $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}{C_2H_4SO_2C_6H_4CH_3}$. Durch Erhitzen von Aethylenditolylsulfon mit wässrigem Ammoniak dargestellt, ist eine gelbliche, dem Terpentin ähnliche Masse.

Salzsaures Salz, $C_{18}H_{23}NS_2O_4\cdot HCl$. Seideglänzende, bei 200—201° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Goldsalz, $C_{18}H_{23}NS_2O_4\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln.

Aethylenphenyl-p-Tolylsulfon (19), $C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2C_6H_5}{SO_2C_6H_4CH_3}$, entsteht aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Phenylsulfonäthylchlorid. Weisse, glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln; in siedendem Alkohol leicht löslich.

Aethylendi-p-Tolylsulfon (102), $C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2C_6H_4CH_3}{SO_2C_6H_4CH_3}$, entsteht beim Kochen gleicher Moleküle p-toluolsulfinsaurem Natriums und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung. Glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 200—201° schmelzen. Wird durch Natriumamalgam in Aethylalkohol und p-toluolsulfonsaures Natrium resp. p-Thiokresol übergeführt.

p-Tolylsulfonessigsäure (103), $SO_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CH_3}{CH_2COOH}$, entsteht beim Abdampfen von p-toluolsulfonsaurem Natrium mit Chloressigsäure. Krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 117·5—118·5° schmelzenden Nadeln. In heissem Wasser schwer löslich. Silbersalz krystallisirt.

Di-p-Tolylsulfon, $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Toluol (104), durch Erhitzen von Toluol mit p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäureanhydrid (105), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (74) auf Toluol und p-Toluolsulfonsäurechlorid und durch Oxydation einer essigsauren Lösung von p-Tolylsulfid (106) mit Kaliumpermanganat. Krystallisirt aus Benzol in monoklinen, bei 158° schmelzenden Prismen. Siedet (106) unter 713·9 Millim. Druck bei 404·5—405·2°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform.

p-Tolylsulfonaceton (150), $\begin{matrix}CH_3COCH_2\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_2$, entsteht aus Monobromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium. Lange, schwach seideglänzende Nadeln, welche bei 51° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem löslich. Durch Einwirkung von Brom entsteht

p-Tolylsulfonbromaceton (150), $\begin{matrix}CH_2BrCOCH_2\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!SO_2$. Glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 129—130° schmelzen. Bildet mit p-toluolsulfinsaurem Natrium

Di-p-Tolylsulfonaceton (150), $CO\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_4CH_3\\CH_2SO_2C_6H_4CH_3\end{matrix}$. Kleine, weisse, rhombische Tafeln, welche bei 152° schmelzen. In heissem Eisessig und Chloroform leicht, schwieriger in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich.

p-Tolylsulfonphenylsulfonaceton (150), $CO\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_4CH_3\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$, entsteht aus p-Tolylsulfonbromaceton und benzolsulfinsaurem Natrium oder aus Phenylsulfonbromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium. Kleine Blättchen, welche bei 112° schmelzen.

o-Toluolsulfinsäure (171), $CH_3C_6H_4SO_2H$, aus Tolyltoluolsulfazid dargestellt, krystallisirt in langen, gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 80° schmelzen. In Aether leicht löslich.

Bariumsalz, $(CH_3C_6H_4SO_2)_2Ba + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Warzen.

p-Amidotoluol-o-Sulfinsäure (172), $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & (1)\\SO_2H & (2)\\NH_2 & (4)\end{matrix}$. Die Säure wird durch Behandlnng von p-amidotoluol-o-thiosulfonsaurem Natrium mit Natriumamalgam dargestellt und aus der Lösung mit Essigsäure gefällt.

$$CH_3C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\SO_2SH\end{matrix} + 2H = CH_3C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\SO_2H\end{matrix} + H_2S.$$

Farblose Prismen oder Nadeln, welche bei 240° noch nicht schmelzen. In Alkohol fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Kaliumsalz, $C_7H_6NO_2SO_2K$. Mikroskopische Prismen.

Bariumsalz, $(C_7H_9NH_2SO_2)_2Ba + xH_2O$. Zerfliessliche Nadeln.

p-Toluolsulfamin (172), $C_7H_6SO_2HNH_2$, entsteht beim Kochen der Sulfinsäure mit Salzsäure und kann durch Ammoniak aus der Lösung gefällt werden. In Wasser wenig löslicher Niederschlag. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und scheidet sich als braunes Harz wieder ab. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf 90° verliert das Sulfamin 1 Mol. Wasser. Durch Natriumamalgam wird es in die Sulfinsäure zurückverwandelt.

Salzsaures Salz, $C_7H_6SO_2HNH_2\cdot HCl$. Feine Nadeln oder Prismen.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_7H_6SO_2HNH_2\cdot HBr$. Prismen.

Schwefelsaures Salz, $(C_7H_6SO_2HNH_2)_2\cdot SO_4H_2$. Warzen.

p-Toluolsulfinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4SO_2H$. Dieselbe entsteht durch Reduction von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Natriumamalgam (174), Zinkstaub (160) oder Natriumsulfit (175). Dünne, rhombische Tafeln, welche bei 85° schmelzen. Zerfliesst an feuchter Luft unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit salpetriger Säure entsteht eine bei 190° schmelzende Verbindung. Die Salze sind krystallinisch.

Bariumsalz, $(CH_3C_6H_4SO_2)_2Ba$ (171). Blättrige Krystalle.

Zinksalz (160), $(CH_3C_6H_4SO_2)_2Zn + 2H_2O$. In Wasser unlösliche, fettglänzende Blätter.

Aethyläther (164), $CH_3C_6H_4SO_2C_2H_5$, entsteht, gemischt mit p-Tolylsulfonameisensäureäther, bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf p-toluolsulfinsaures Kalium. Flüssig. Verhält sich genau wie der Benzolsulfinsäureäther.

Nitrotoluolsulfinsäure (176), $CH_3C_6H_3NO_2SO_2H$, aus Nitrotoluolsulfonsäurechlorid dargestellt, ist krystallinisch.

Dinitrotoluol-p-sulfinsäure (177), $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}O_2\underset{4}{S}O_2H\underset{6}{N}O_2$, entsteht durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Dinitrotoluol-p-Sulfonsäurechlorid mit Zinkstaub. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, welche erst nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fest wird.

Kaliumsalz, $C_7H_3(NO_2)_2SO_2K$. Harte, gelbliche Krusten.

Bariumsalz, $(C_7H_3(NO_2)_2SO_2)_2Ba + xH_2O$. Glasglänzende Täfelchen, welche an der Luft verwittern und bei 210° wasserfrei werden.

Bleisalz, $(C_7H_3(NO_2(_2SO_2)_2Pb + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen.

o-Amidotoluol-p-sulfinsäure (173), $C_6H_3\begin{matrix} CH_3 \; (1) \\ NH_2 \; (2) \\ SO_2H \; (4) \end{matrix}$, wird analog der p-Amidotoluol-o-sulfinsäure aus o-Amidotoluol-p-thiosulfonsäure dargestellt. Grosse, rechteckige Tafeln, welche, ohne zu schmelzen, bei 160° zersetzt werden. Schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, kaum in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Kaliumsalz, $C_7H_6NH_2SO_2K$. In Wasser sehr leicht löslich.

Bariumsalz, $(C_7H_6NH_2SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Grosse, rhombische Tafeln, welche an der Luft verwittern.

Silbersalz, $C_7H_6NH_2SO_2Ag$. Weisse Nadeln.

o-Toluolsulfamin (173), $C_7H_6SO_2HNH_2$. Durch Kochen der Sulfinsäure mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 175° schmelzen. In heissem Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Salzsaures Salz, $C_7H_6SO_2HNH_2 \cdot HCl$. Feine Nadeln.

Diamidotoluol-p-Sulfinsäure (177), $CH_3C_6H_2\begin{matrix}(NH_2)_2 \\ SO_2H\end{matrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus Diamidotoluol-p-Thiosulfonsäure dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, zugespitzten Nadeln, welche über Schwefelsäure verwittern. In kaltem Wasser, in Alkohol, Aether unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser.

Bleisalz, $(CH_3C_6H_2(NH_2)_2SO_2)_2Pb + 2H_2O$. Bräunliche, mikroskopische Nadeln.

Sulfotoluylenäthylen (170), $\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_2H_4 \end{matrix} > SO_2$. Dasselbe bildet sich neben Sulfinsäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von p-Toluolsulfonsäurechlorid. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, schiefen, rhombischen Säulen, welche bei 75—76° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Zink und Schwefelsäure führen die Verbindung in Alkohol und Thiophenol über. Durch Brom entsteht das bei 95° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Additionsprodukt $(C_9H_{10}SO_2)_2Br_2$, welches mit Alkohol unter Abgabe von Brom Toluolsulfinsäure liefert.

Sulfotoluylenamylen (170), $\begin{matrix}C_7H_6\\C_5H_{10}\end{matrix}>SO_2$, analog dem vorigen aus p-Toluolsulfon- und Amyläther dargestellt, bildet kleine, bei 35—36° schmelzende Nadeln. Wird dem Gemisch von Chlorid und Amyläther Toluol zugesetzt, so entsteht die Verbindung $C_{12}H_{16}S_2O_6$, welche in grossen, vierseitigen, bei 78—79° schmelzenden Säulen krystallisirt.

Thioxylenol (179), $(CH_3)_2C_6H_3SH$, entsteht durch Behandlung von Xylolsulfonsäurechlorid (Stellung unbekannt) mit Zink und Schwefelsäure. Bei 213° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·036 bei 13°.

o-Xylolsulfinsäure (180, 181), $C_6H_3\underset{3}{C}H_3\underset{2}{C}H_3\underset{1}{S}O_2H$, krystallisirt aus Wasser in dünnen, grossen, seideglänzeuden Blättern, welche bei 83° schmelzen.

m-Xylylsulfon (182), $[(CH_3)_2C_6H_3)_2SO_2$. Theerartiges Oel.

Phenyl-m-xylylsulfon (182), $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}>SO_2$. Gelblich weisse, bei 80° schmelzende Nadeln.

m-Xylolsulfinsäure (180, 182), m-$C_6H_3CH_3CH_3SO_2H$. Krystallinische, zwischen 42 und 50° schmelzende Masse.

p-Xylolsulfinsäure (182), p-$C_6H_3CH_3CH_3SO_2H$, krystallisirt aus Wasser in flachen zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 84—85° schmelzen.

Thiopseudocumenol (107, 108), $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{2}{C}H_3\underset{4}{C}H_3\underset{5}{S}H$, entsteht durch Reduction von Pseudocumolsulfonsäurechlorid mit Zink und Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Blättchen, welche bei 85° schmelzen. Siedet bei 235°.

Quecksilbersalz, $(C_9H_{11}S)_2Hg$. krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln.

Pseudocumyldisulfid (108), $\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}>S_2$, durch Erhitzen des Thiophenols mit Pseudocumolsulfinsäure in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet kleine, bei 115° schmelzende Krystalle.

Pseudocumolsulfinsäure (183), $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{3}{C}H_3\underset{4}{C}H_3\underset{6}{S}O_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 98° schmelzenden Nadeln. Salze krystallisiren.

Thiomesitol (109), $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{3}{C}H_3\underset{5}{C}H_3\underset{6}{S}H$, aus Mesitylensulfonsäurechlorid dargestellt, ist eine bei 228—229° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·0192.

Quecksilbersalz, $(C_9H_{11}S)_2Hg$. Nadeln.

Mesithyldisulfid, $\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}>S_2$. Hellgelbe, bei 125° schmelzende Tafeln oder Blättchen.

Mesitylensulfinsäure (109), $(CH_3)_3C_6H_2SO_2H$. Bei 98—99° schmelzende Nadeln.

Thiothymol (116), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{S}H\underset{4}{C}_3H_7$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Thymol. Flüssigkeit, welche bei 230—231° siedet. Spec. Gew. = 0·989. Salpetersäure oxydirt zu Tolylsulfonsäure. Schmp. 190°. Blei- und Quecksilbersalze sind krystallinisch.

Thiocarvacrol, $C_6H_3CH_3SHC_3H_7$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Carvacrol (117) oder auf Campher (118) und durch Reduction von Cymolsulfonsäurechlorid (119). Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche bei 234—235° siedet. Spec. Gew. (118) = 0·9975 bei 17·5°. Salpetersäure oxydirt zu Tolylsulfonsäure.

Quecksilbersalz, $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$. Seideglänzende Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

Silbersalz, $C_{10}H_{13}SAg$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther (120), $C_{10}H_{13}SCH_3$. Farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 244° siedet. Spec. Gew. = 0·986.

Disulfid (118), $(C_{10}H_{13})_2S_2$. Gelbliches, nicht unzersetzt siedendes Oel.

Durylsulfon (121), $[C_6H(CH_3)_4]_2SO_2$, entsteht neben Durolsulfonsäure

und Durolsulfonchlorid bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Durol. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 37° schmelzenden Prismen. Im Vacuum unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es glatt in Durol und Schwefelsäure gespalten.

Pentamethylphenylsulfon (122), $[C_6(CH_3)_5]_2SO_2$, analog dem vorigen dargestellt, krystallisirt aus Ligroin in langen, feinen, bei 98·5° schmelzenden Nadeln. Liefert bei der Destillation Pentamethylbenzol. In Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° entsteht Schwefelsäure und Pentamethylbenzol.

Benzylmercaptan, Benzylsulfhydrat (131), $C_6H_5CH_2SH$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Benzylchlorid und ist eine unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 195° siedet. Spec. Gew. = 1·058 bei 20°. Wird durch Salpetersäure zu Benzaldehyd, Benzoësänre und Schwefelsäure oxydirt.

Quecksilbersalz, $(C_6H_5CH_2S)_2Hg$. Seideglänzende Nadeln. $C_6H_5CH_2SHgCl$. Weisser Niederschlag. Silbersalz, $C_6H_5CH_2SAg$. Gelber Niederschlag. $C_6H_5CH_2SAg + AgNO_3$. Weisse Krystalle.

Methylbenzylsulfid (134), $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5CH_2\end{matrix}>S$, aus Benzylchlorid und Bleimethylmercaptid bei 100° dargestellt, ist eine meerrettigähnlich riechende Flüssigkeit. Siedet bei 195—198°.

Aethylbenzylsulfid (132), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5CH_2\end{matrix}>S$, entsteht aus Benzylmercaptan, Natrium und Jodäthyl und siedet bei 214—216°.

o-p-Dinitrophenylbenzylsulfid, $\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}S$. Gelbe, bei 128° schmelzende Blätter.

Benzylmercaptanformyläther (133), $CH(SCH_2C_6H_5)_3$, entsteht durch Erwärmen von Benzylmercaptannatrium und Chloroform. Rhombische Krystalle, welche bei 98° schmelzen. In Aether, Chloroform und siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Auf Zusatz von Platinchlorid und Silbernitrat zu der alkoholischen Lösung des Aethers entstehen Salze des Benzylmercaptans.

Benzylthioglycolsäure (135), $C_6H_5CH_2SCH_2COOH$, aus Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge dargestellt, krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen, bei 58—59° schmelzenden Täfelchen.

Silbersalz, $C_9H_9O_2SAg$. Feine Nadeln.

Aethyläther, $C_6H_5CH_2SCH_2COO_2C_2H_5$. Bei 275—290° siedende Flüssigkeit.

Amid, $C_6H_5CH_2SCH_2CONH_2$. Rectanguläre, bei 97° schmelzende Blättchen.

Chlorbenzylmercaptan (139), $C_6H_4ClCH_2SH$. Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzylchlorid dargestellt, schmilzt bei 19°.

p-Brombenzylmercaptan (144), $C_6H_4BrCH_2SH$, analog dem vorigen aus p-Brombenzylbromid dargestellt, schmilzt bei 25°?.

p-Nitrobenzylmercaptan (140), $C_6H_4NO_2CH_2SH$, aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium dargestellt, bildet bei 140° schmelzende Blättchen.

Benzylsulfid (131, 136), $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}>S$, entsteht aus Benzylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium und krystallisirt in rhombischen, bei 49° schmelzenden Tafeln. In Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und zerfällt in Stilben, $C_{14}H_{12}$, Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, Stilbensulfid, $C_{14}H_{12}S$, Tollallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$, Thionessal, $C_{28}H_{20}S$, und Toluol.

Brom wirkt unter Bildung von Benzylbromid und Bromschwefel auf Benzylsulfid ein.

Dimethylbenzylsulfinjodid, $(CH_3)_2C_6H_5CH_2SJ$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylsulfid (137) neben Trimethylsulfinjodid. Das Platinsalz, $[(CH_3)_2C_6H_5CH_2SCl]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Nadeln. Beim Erhitzen von Benzylbromid (138) mit Methylsulfid in methylalkoholischer Lösung auf 100° wird neben wenig Dimethylbenzylsulfinbromid und Benzylalkohol, Trimethylsulfinbromid und Methylbenzyläther gebildet.

p-Chlorbenzylsulfid, $(C_6H_4ClCH_2)_2S$. Durch Einwirkung von Schwefelkalium auf Chlorbenzylchlorid dargestellt, krystallisirt in langen, bei 42° (139) schmelzenden Nadeln.

p-Brombenzylsulfid (144), $(C_6H_4BrCH_2)_2S$. Grosse, dünne, bei 58° schmelzende Tafeln.

Benzyldisulfid (131, 132), $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S_2$. Benzylmercaptan wird bereits beim Stehen an der Luft, am leichtesten bei Gegenwart von Ammoniak in das Disulfid umgewandelt. Dasselbe entsteht auch neben Dithiobenzoesäure beim Erwärmen von Benzalchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (Ber. 15, pag. 861). Es wird am einfachsten durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Sulfhydrats dargestellt. Glänzende, weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 69—70° nnd 71—72° (Ber. 20, pag. 15) angegeben wird. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte, wie das Monosulfid. Silbersalz, $(C_6H_5CH_2S)_2 \cdot AgNO_3$, bildet federartige Krystalle.

p-Nitrobenzyldisulfid (140), $(C_6H_4NO_2CH_2)S_2$. Gelbe, mikroskopische, bei 89° schmelzende Krystalle.

p-Brombenzyldisulfid (144), $(C_6H_4BrCH_2)_2S_2$. Weisse, bei 87—88° schmelzende Nadeln.

Dibenzylsulfoxyd, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!SO$, wird durch Oxydation von Benzylsulfid (131) mit Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. dargestellt. Schmelzpunkt wird zu 130° (131) und 133° (142) angegeben. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (142) und Eisessig entsteht

Dibenzylsulfon, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!SO_2$. Dasselbe wird auch durch Einwirkung von Benzylchlorid auf benzylsulfinsaures Natrium (143) und auf neutrales schwefligsaures Kalium (141) gebildet. Seideglänzende Nadeln oder glatte Säulen, welche bei 150° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

p-Dichlordibenzylsulfon, $(C_6H_4ClCH_2)_2SO_2$. Durch Oxydation von p-Chlorbenzylsulfid oder durch Einwirkung von p-Chlorbenzylchlorid (141) auf Kaliumsulfit dargestellt, bildet kleine, bei 167° (165°) (139) schmelzende Nadeln. Bei der Einwirkung von rohem p-Chlorbenzylchlorid entstehen zwei isomere, bei 149° und 185° schmelzende Dichlorbenzylsulfone.

p-Dibromdibenzylsulfon (144), $(C_6H_4BrCH_2)_2SO_2$, durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln.

Benzylsulfinsäure (178), $C_6H_5CH_2SO_2H$, ist aus Benzylsulfonchlorid dargestellt. Sehr unbeständige Verbindung, welche leicht unter Abgabe von schwefliger Säure zerfällt.

Benzylphenylsulfon (190), $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!SO_2$, entsteht durch Einwirkung

von benzolsulfinsaurem Natrium auf Benzoltrichlorid und auf Benzylchlorid, im ersteren Falle neben anderen Produkten. Glasglänzende, bei 146—147° schmelzende, wahrscheinlich rhombische Nadeln. In Wasser nicht, reichlich in siedendem Alkohol löslich.

Benzyl-p-Tolylsulfon (143), $\frac{C_6H_5CH_2}{CH_3C_6H_4}>SO_2$, aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 144—145° schmelzenden Nadeln.

Disulfhydrate.

Thioresorcin (145, 147), m-$C_6H_4<^{SH}_{SH}$. Dasselbe entsteht durch Behandlung von m-Benzoldisulfonchlorid, m-$C_6H_4<^{SO_2Cl}_{SO_2Cl}$, mit Zinn und Salzsäure. Durchdringend riechende Krystalle, welche bei 27° schmelzen. Siedet bei 243°.

Das Bleisalz, $C_6H_4S_2Pb$, ist ein orangefarbener Niederschlag. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl

Thioresorcinmethyläther (134), $C_6H_4<^{SCH_3}_{SCH_3}$. Flüssigkeit, welche bei 278° unter geringer Zersetzung siedet.

m-Diphenylentetrasulfid, $C_6H_4<^{S_2}_{S_2}>C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioresorcin. Gelblich weisse Masse, welche bei 75° zu sintern beginnt und etwas oberhalb 100° schmilzt (Ber. 21, pag. 1471).

m-Phenylendiphenyldisulfon (146), m-$C_6H_4<^{SO_2C_6H_5}_{SO_2C_6H_5}$, entsteht durch Erhitzen von m-Benzoldisulfonchlorid mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid auf 160—180° oder durch 24stündiges Erhitzen von 45 Grm. Diphenylsulfonsulfonsäure, $C_6H_5SO_2C_6H_4SO_3H$, mit 22 Grm. Benzol und 35 Grm. Phosphorsäureanhydrid auf 160—190°. Krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen. Destillirt ohne Zersetzung. In Wasser unlöslich, wenig in heissem Alkohol und Benzol.

m-Phenylendisulfacetsäure (135), $C_6H_4<^{SCH_2COOH}_{SCH_2COOH}$, aus Thioresorcin, Chloressigsäure und Natronlauge dargestellt, bildet ein bei 127° schmelzendes Krystallpulver.

m-Phenylendiäthylsulfon (151), m-$C_6H_4<^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}$, entsteht durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen von m-phenylendisulfinsaurem Natrium mit Bromäthyl auf 100°. Farblose, glasglänzende Tafeln, welche bei 142° schmelzen.

m-Phenylenäthylendisulfon (151), m-$C_6H_4<^{SO_2}_{SO_2}>C_2H_4$, aus Bromäthylen und m-phenylendisulfinsaurem Kalium dargestellt, bildet gelblichweisse, mikroskopische Krystalle, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc. unlöslich. Etwas löslich in siedender concentrirter Salpetersäure.

m-Phenylendisulfinsäure (169), m-$C_6H_4<^{SO_2H}_{SO_2H}$. In Aether kaum, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel.

Thiohydrochinon (147), p-$C_6H_4<^{SH}_{SH}$, aus p-Benzolsulfonsäurechlorid dargestellt, krystallisirt in sechsseitigen, bei 98° schmelzenden Blättchen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

o-p-Toluoldisulfhydrat (148), $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}H\overset{4}{S}H$, aus dem entsprechenden Disulfonchlorid dargestellt, schmilzt bei 37° und siedet bei 263°.

o-p-Toluoldisulfacetsäure (135), $C_6H_3CH_3\begin{matrix}\diagup SCH_2COOH \\ \diagdown SCH_2COOH\end{matrix}$. Krystalle, welche bei 151—151·5° schmelzen.

Benzylidendithiomethyl (184), $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup SCH_3 \\ \diagdown SCH_3\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und überschüssigem Methylmercaptan. Farblose, leicht bewegliche, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit.

Benzylidendithioäthyl (8), $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}$, durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldehyd und Aethylmercaptan dargestellt, ist eine Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung siedet.

Benzylidenthioacetyl (154), $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup SCOCH_3 \\ \diagdown SCOCH_3\end{matrix}$, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in Benzaldehyd und Thiacetsäure. Krystallisirt aus heissem Aether in feinen, bei 147—148° schmelzenden Nadeln.

Benzylidendimethylsulfon (154, 184), $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup SO_2CH_3 \\ \diagdown SO_2CH_3\end{matrix}$, welches aus Wasser in feinen, bei 162—163° schmelzenden Nadeln krystallisirt, entsteht durch Oxydation von Benzylidendithiomethyl.

m-Nitrobenzylidendimethylsulfon (154, 184), m-$C_6H_4NO_2CH\begin{matrix}\diagup SO_2CH_3 \\ \diagdown SO_2CH_3\end{matrix}$. Gelbe, bei 178—179° schmelzende Nadeln.

p-Nitrobenzylidendimethylsulfon (154, 184), p-$C_6H_4NO_2CH\begin{matrix}\diagup SO_2CH_3 \\ \diagdown SO_2CH_3\end{matrix}$. Gelbliche, bei 247—248° schmelzende Nädelchen.

Benzylidenäthylendisulfid, $C_6H_5CHS_2C_2H_4$ (155). Durch Einleiten von Salzsäure in Benzaldehyd und Aethylenmercaptan dargestellt, bildet bei 29° schmelzende Krystalle.

p-Methoxybenzylidenäthylendisulfid (189), $CH_3OC_6H_4CHS_2C_2H_4$. Farblose, bei 64—65° schmelzende Nadeln.

Benzylidendithioglycolsäure (184), $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup SCH_2COOH \\ \diagdown SCH_2COOH\end{matrix}$, aus Benzaldehyd und Thioglycolsäure dargestellt, krystallisirt aus der 20—30fachen Menge heissen Wassers in Nadeln, welche bei 123—124° schmelzen.

o-Nitrobenzylidendithioglycolsäure (184), o-$C_6H_4NO_2CH(SCH_2COOH)_2$. Farblose, allmählich gelb werdende, bei 122—123° schmelzende Krystalle.

m-Nitrobenzylidendithioglycolsäure (184), m-$C_6H_4NO_2CH(SCH_2COOH)_2$. Farblose, bei 129—130° schmelzende Nadeln.

p-Nitrobenzylidendithioglycolsäure (184), p-$C_6H_4NO_2CH(SCH_2COOH)_2$. Gelbliche, bei 161—162° schmelzende Blättchen oder Nadeln.

o-Oxybenzylidendithioglycolsäure (174), o-$C_6H_4OHCH(SCH_2COOH)_2$. Bei 147 bis 148° schmelzende Krystallkrusten.

Zimmtaldehyddithioglycolsäure (184), $C_6H_5C_2H_2CH\begin{matrix}\diagup SCH_2COOH \\ \diagdown SCH_2COOH\end{matrix}$, krystallisirt aus Wasser in weissen, bei 142—143° schmelzenden Blättchen. Durch Zinkstaub wird die Verbindung $C_6H_5C_2H_2CH_2SCH_2COOH$, bei 76—77° schmelzende Blättchen, gebildet.

Methylphenylmethylendithioglycolsäure (184),

$$\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(SCH_2COOH)_2.$$

Farblose, bei 135—136° schmelzende Nadeln.

Diphenylmethylenäthylendisulfid (189), $(C_6H_5)_2C{<}^{S}_{S}{>}C_2H_4$. Lange, breite Tafeln, welche bei 106° schmelzen.

Diphenylmethylendithioglycolsäure (184), $(C_6H_5)_2C(SCO_2COOH)_2$. Farblose, bei 175—176° schmelzende Nadeln. In heissem Wasser unlöslich.

A. WEDDIGE.

Mesitylen und Derivate.*) Mesitylen. Symmetrisches Trimethylbenzol, $C_9H_{12} = C_6H_3(\overset{1,3,5}{CH_3})_3$. Zuerst 1838 von KANE (1) durch Erhitzen von Aceton

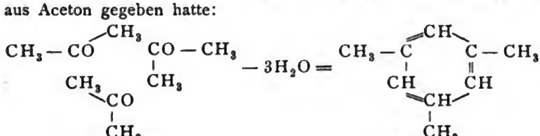
*) 1) KANE, Journ. pr. Chem. 15, pag. 129; BERZELIUS' Jahresber. 1839, pag. 479. 2) CAHOURS, Ann. 69, pag. 244. 3) Ders., Ann. 74, pag. 106. 4) HOFMANN, Ann. 71, pag. 121. 5) FITTIG u. GREBE, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 545. 6) FITTIG, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 518; Ann. 141, pag. 129. 7) FITTIG u. BRÜCKNER, Ann. 147, pag. 42. 8) FITTIG u. STORER, Ann. 147, pag. 1. 9) FITTIG u. VELGUTH, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 526. 10) HOLTMEYER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 686. 11) FITTIG u. FURTENBACH, Ann. 147, pag. 292. 12) FITTIG u. HOOGEWERFF, Ann. 150, pag. 323. 13) FITTIG u. WACKENRODER, Ann. 151, pag. 292. 14) JACOBSEN, Ber. 1886, pag. 2511. 15) ENGLER, Ber. 1885, pag. 2234. 16) CLAISEN, Ber. 1874, pag. 1168. 17) JACOBSEN, Ber. 1877, pag. 855. 18) SCHROHE, Ber. 1875, pag. 17, 367. 19) REUTER, Ber. 1883, pag. 624. 20) ADOR u. RILLIET, Ber. 1879, pag. 229. 21) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 2624. 22) PREIS u. RAYMANN, Ber. 1879, pag. 219. 23) BOUCHARDAT, Compt. rend. 90, pag. 1516. 24) JACOBSEN, Ber. 1875, pag. 1258. 25) Ders., Ann. 146, pag. 95. 26) VARENNE, Bull. soc. chim. (2) 40, pag. 266. 27) RAYMANN u. PREIS, Ann. 223, pag. 315. 28) JACOBSEN, Ann. 184, pag. 179. 29) ARMSTRONG, Ber. 1878, pag. 1697. 30) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 540. 31) BAEYER, Ann. 140, pag. 306. 32) LADENBURG, Ber. 1874, pag. 1133; Ann. 179, pag. 163. 33) JACOBSEN, Ber. 1882, pag. 1853. 34) Ders., Ber. 1885, pag. 338. 35) BRÜHL, Ann. 200, pag. 190. 36) SCHIFF, Ann. 220, pag. 71. 37) RAMSAY, Chem. soc. Journ. 39, pag. 63. 38) REIS, Wien. akad. Ber. (2) 82, pag. 1102. 39) SCHIFF, Ann. 223, pag. 68. 40) THOMSEN, Thermochem. Unters. 4, pag. 63. 41) BAEYER, Ann. 155, pag. 266. 42) CARSTANJEN, Ber. 1869, pag. 632. 43) SCHRAMM, Ber. 1886, pag. 212. 44) ROBINET, Compt. rend. 96, pag. 500. 45) WISPEK, Ber. 1883, pag. 1577. 46) COLSON, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 86; Compt. rend. 97, pag. 177. 47) SÜSSENGUTH, Ann. 215, pag. 247. 48) HENNIGES, Zeitschr. Krystallogr. 7, pag. 524. 49) COLSON, Bull. soc. chim. 41, pag. 362. 50) SCHULTZ, Ber. 1884, pag. 477. 51) BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. 1875, pag. 57. 52) WICKEL, Ann. Phys. Beibl. 8, pag. 693. 53) CAHOURS, Compt. rend. 30, pag. 319. 54) Ders., Ebend. 24, pag. 553. 55) FRIEDLÄNDER, Zeitschr. Krystallogr. 3, pag. 169. 56) HOFMANN, Ber. 1872, pag. 715. 57) Ders., Ber. 1875, pag. 61. 58) NÖLTING u. FOREL, Ber. 1885, pag. 2681. 59) HOFMANN, Ber. 1880, pag. 1730. 60) ÉISENBERG, Ber. 1882, pag. 1011. 61) NÖLTING u. BAUMANN, Ber. 1885, pag. 1150. 62) ROSENSTIEHL u. GERBER, Ann. chim. phys. (6) 2, pag. 331. 63) MAULE, Ann. 71, pag. 137. 64) KNECHT, Ann. 215, pag. 97. 65) HÜBNER u. v. SCHACK, Ber. 1877, pag. 1711. 66) HOFMANN u. MARTIUS, Ber. 1871, pag. 747. 67) FITTIG u. SIEPERMANN, Ann. 180, pag. 23. 68) ROSE, Ann. 164, pag. 53. 69) HOLTMEYER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 686. 70) JACOBSEN, Ann. 206, pag. 167. 71) BARTH u. HERZIG, Monatsh. Chem. 1880, pag. 807. 72) BODEWIG, Zeitschr. Krystallogr. 3, pag. 382. 73) BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. 1875, pag. 250. 74) JACOBSEN, Ann. 195, pag. 265. 75) ROBINET u. COLSON, Bull. soc. chim, (2) 40, pag. 110; Compt. rend. 96, pag. 1865. 76) JACOBSEN, Ber. 1874, pag. 1430. 77) WROBLEWSKY, Ber. 1876, pag. 495. 78) GEUTHER u. FRÖLICH, Ann. 202, pag. 310. 79) GEUTHER u. LOOSS, Ann. 202, pag. 323. 80) CALDERON, Zeitschr. Krystallogr. 4, pag. 232. 81) HALL u. REMSEN, Jahresber. 1880, pag. 922; Amer. chem. Journ. 2, pag. 130. 82) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 160. 83) SÜSSENGUTH, Ann. 215, pag. 242. 84) EMERSON, Amer. chem. Journ. 8, pag. 268; Ber. 1886, Ref. pag. 837. 85) JACOBSEN, Ber. 1878, pag. 2052. 86) GEIBEL, Inaug.-Dissert. Leipzig 1868. 87) REMSEN u. BROUN, Amer. chem. Journ. 3, pag. 216. 88) HALL u. REMSEN, Ber. 1877, pag. 1039. 89) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 43. 90) Ders., Ber. 1879, pag. 604. 91) FINCK, Ann. 122, pag. 182. 92) BOETTINGER, Ann. 172, pag. 239. 93) Ders., Ann. 188, pag. 293. 94) JACOBSEN, Ber. 1874, pag. 1430. 95) BAEYER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 119. 96) BOET-

mit Schwefelsäure in unreinem Zustande dargestellt, dann von CAHOURS (2, 3), HOFMANN (4) und besonders von FITTIG und seinen Schülern (5—12) näher untersucht.

Das Mesitylen ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (13), in welchem es von den beiden andern Trimethylbenzolen, dem Pseudocumol (13) und dem Hemellithol (14) begleitet wird. Mesitylen kommt ferner neben Pseudocumol im Erdöl vor (15). Es soll sich unter den Produkten der Destillation von Campher und Chlorzink befinden (13). Vergl. dagegen (19). Neben anderen methylirten Benzolen wird es bei der Behandlung von Benzol oder Toluol mit Methylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten (20, 21), wie es umgekehrt aus höher methylirten Benzolen durch Abbau mittelst Aluminiumchlorid und Salzsäure entsteht (34). Es resultirt bei der Destillation der β-Isodurylsäure mit Kalk (33).

Wie aus dem Aceton (1), entsteht auch aus den ersten Condensationsprodukten desselben, dem Mesityloxyd und dem Phoron, beim Erhitzen mit Schwefelsäure Mesitylen (16, 17); ebenso, wenn eine Lösung von Allylen in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser destillirt wird (18). Neben Xylolen, Pseudocumol und etwas Cymol entsteht Mesitylen beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jod auf 230—250° (22). Neben Pseudocumol wurde es durch starkes Erhitzen von Metaxylol mit Methyljodid und Jod erhalten (27). Neben Cymol soll es aus dem Bromid eines Valerylens durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gebildet werden (23).

Nachdem schon KANE (1) die empirische Zusammensetzung C_3H_4 für das Mesitylen ermittelt hatte, schloss CAHOURS (2) aus einer mangelhaften Dampfdichtebestimmung auf die Molekularformel C_6H_8. HOFMANN (4) wurde durch das Studium verschiedener Derivate zu der Formel C_9H_{12} geführt, die dann auch von CAHOURS (3) durch die Ermittlung der Dampfdichte bestätigt wurde. Bis 1866 galt das Mesitylen nicht als ein aromatischer Kohlenwasserstoff (vergl. 30). FITTIG zeigte dann, dass es sich in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen rauchende Salpetersäure und gegen Oxydationsmittel durchaus wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff, und zwar wie ein Trimethylbenzol verhalte (6). BAEYER (31) gab für die Bildung des Mesitylens aus Aceton eine Deutung, nach welcher das Mesitylen als das symmetrische Trimethylbenzol erschien. Durch den Nachweis, dass die durch Oxydation des Mesitylens entstehende Trimesinsäure bei der Destillation mit Kalk Benzol liefere, stellte dann FITTIG (11) ausser Zweifel, dass das Mesitylen ein Trimethylbenzol sei. Die Annahme, dass die drei Methylgruppen im Mesitylen symmetrisch an den Benzolring vertheilt seien, gründete sich zunächst nur auf die erwähnte Deutung, welche BAEYER für die Bildung des Mesitylens aus Aceton gegeben hatte:



3 Mol. Aceton 1 Mol. Mesitylen.

TINGER u. RAMSAY, Ber. 1872, pag. 954; Ann. 168, pag. 253. 97) BOETTINGER, Ber. 1876, pag. 804; Ann. 189, pag. 171. 98) Ders., Ber. 1880, pag. 1933. 99) Ders., Ber. 1880, pag. 2345. 100) FRIEDEL u. BALSOHN, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 635. 101) BAEYER, Ann. Suppl. 7, pag. 1. 102) Ders., Ann. 166, pag. 325. 103) HEINE, Ber. 1880, pag. 491. 104) BOETTINGER, Ber. 1874, pag. 1778. 105) BAEYER, Ber. 1886, pag. 2185. 106) PIUTTI, Ber. 1887, pag. 537. 107) OST, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 301. 108) Ders., Ebend. 14, pag. 93. 109) LOUISE, Compt. rend. 96, pag. 499. 110) GRESLY u. MEYER, Ber. 1882, pag. 639. 111) GRESLY, Ann. 234, pag. 234.

Ein wirklicher Beweis für die symmetrische Constitution des Mesitylens war hiermit nicht gegeben, wie sich schon darin zeigt, dass aus einem Zwischenprodukt, dem Phoron, durch Schwefelsäure allerdings ebenfalls Mesitylen, durch Phosphorsäureanhydrid aber das unsymmetrische Pseudocumol entsteht (17). Den endgiltigen Beweis für jene symmetrische Constitution führte LADENBURG 1874, indem er auf experimentellem Wege die Gleichwerthigkeit der drei im Mesitylen noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome nachwies (32):

Durch Nitriren des Mesitylens wurde Dinitromesitylen dargestellt und dieses zu Nitroamidomesitylen reducirt. Die im Dinitromesitylen von den Nitrogruppen eingenommenen Stellungen mögen als *a* und *b* bezeichnet werden, das Dinitromesitylen also als $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NO_2}\cdot\overset{c}{H}$. Mit *b* sei diejenige Stellung bezeichnet, in welcher die Nitrogruppe reducirt wurde, also Nitroamidomesitylen $= C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NH_2}\cdot\overset{c}{H}$. Das Nitroamidomesitylen wurde (in Form seines Acetylderivats) nitrirt. Das daraus erhaltene Dinitroamidomesitylen konnte nur $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NH_2}\cdot\overset{c}{NO_2}$ sein. Durch Salpetrigsäureester wurde es in ein Dinitromesitylen, $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{H}\cdot\overset{c}{NO_2}$, übergeführt. Letzteres erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Dinitromesitylen, $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NO_2}\cdot\overset{c}{H}$. Folglich sind die Stellungen *b* und *c* gleichwerthig.

Das erwähnte Nitroamidomesitylen, $C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NH_2}\cdot\overset{c}{H}$, lieferte mit Salpetrigsäureester das Nitromesitylen, $C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{H}\cdot\overset{c}{H}$ (identisch mit dem durch direkte Nitrirung des Mesitylens darstellbaren). Durch Reduction wurde daraus das Amidomesitylen, $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NH_2}\cdot\overset{b}{H}\cdot\overset{c}{H}$, gewonnen und dieses (in Form seines Acetylderivats) zu einem Nitroamidomesitylen nitrirt. Letzteres konnte sein $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NH_2}\cdot\overset{b}{NO_2}\cdot\overset{c}{H}$ oder $C_6(CH_3)_3\cdot\overset{a}{NH_2}\cdot\overset{b}{H}\cdot\overset{c}{NO_2}$. Diese Formeln sind identisch, weil *b* und *c* gleichwerthig sind. Dieses Nitroamidomesitylen erwies sich aber auch als identisch mit dem oben als $C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}\cdot\overset{b}{NH_2}\cdot\overset{c}{H}$ bezeichneten. Folglich ist auch die Stellung *a* mit den Stellungen *b* und *c* gleichwerthig.

Darstellung des Mesitylens.

1. Aus Aceton. Zu 2 Vol. reinen Acetons, welches sich in einer grossen, tubulirten, mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Retorte befindet, fügt man 1 Vol. gewöhnlicher Schwefelsäure, so dass das bei der freiwilligen Erhitzung sich verflüchtigende Aceton wieder zurückfliesst. Nach dem Erkalten mengt man soviel trocknen Sand hinzu, dass ein dicker Brei entsteht und destillirt dann langsam aus dem Sandbade. Der ölige Theil des Destillats wird mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und wiederholt, schliesslich über Natrium, fractionirt.

1 Kilo Aceton liefert etwa 110 Grm. fast reinen Mesitylens (25) (vergl. 7, 26).

Für die völlige Reinigung eignet sich die Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das Bariumsalz oder das Amid seiner Sulfonsäure und das Wiederabsprengen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170°.

2. Aus Theeröl. Der nach sorgfältigem Fractioniren wesentlich bei 160—170° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls wird wiederholt mit warmer, concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser bringt man die gelösten Sulfonsäuren der Trimethylbenzole zur Krystallisation, trennt sie durch Absaugen möglichst von der überschüssigen Schwefelsäure, führt sie durch kohlensaures Barium in die Bariumsalze und diese durch schwefelsaures Natrium in die Natriumsalze über. Diese werden trocken mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid zusammengerieben und die entstandenen Chloride der Sulfonsäuren durch Eintragen in wässriges Ammoniak oder durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak in die Amide verwandelt. Bei der Krystallisation der letzteren aus heissem Alkohol scheidet sich zunächst das Pseudocumolsulfamid (mit der geringen Menge des Hemellitholsulfamids) ab, zuletzt das Mesitylensulfamid, welches durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt

und durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° gespalten wird (vergl. 28). — Bei grösseren Mengen lässt sich die Abscheidung des Mesitylens auch in der Weise bewirken, dass man aus der Lösung der Sulfonsäuren in mässig verdünnter Schwefelsäure zunächst die gut krystallisirende Pseudocumolsulfonsäure sich möglichst vollständig abscheiden lässt, die gelöst bleibenden Sulfonsäuren mit kohlensaurem Barium sättigt und durch fractionirte Krystallisation reines mesitylensulfonsaures Barium darstellt (O. J.)

Nach ARMSTRONG (29) lassen sich die durch Wasserzusatz abgeschiedenen Sulfonsäuren auch dadurch trennen, dass man sie mit dem gleichen Gewicht gewöhnlicher Salzsäure in Autoclaven eine Stunde lang auf 100° erhitzt, wobei nur die Mesitylensulfonsäure gespalten wird.

Eigenschaften. Das Mesitylen ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem benzolartigem Geruch. Siedep. 163° (3, 6, 38), 164·5° bei 759·2 Millim. (36) (vergl. 35, 37). Spec. Gew. 0·8694 bei $\frac{9 \cdot 8°}{4°}$, 0·7372 bei $\frac{164 \cdot 5}{4°}$ (36). Molekularvolumen: (36, 37), Capillaritätsconstante: (39), Spec. Wärme: (38), Verbrennungswärme: (40).

Umsetzungen. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Mesitylen zu Mesitylensäure und weiter zu Uvitinsäure oxydirt. Chromsäuremischung erzeugt Trimesinsäure und schliesslich Essigsäure (6). Uvitinsäure und Trimesinsäure werden auch durch Oxydation des Mesitylens mit übermangansaurem Kalium gewonnen (28). Durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 280° wird das Mesitylen in Hexahydromesitylen übergeführt (41). Durch Erhitzen mit Methylchlorid und Aluminiumchlorid wird Isodurol (21), daneben aber auch Durol (34) erzeugt. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom entsteht vorwiegend Metaxylol, neben Toluol, Benzol und höher methylirten Benzolen (34). Chromacichlorid erzeugt ein Säureanhydrid, welches durch Natronlauge anscheinend in Mesitylensäure übergeführt wird (42). Beim Einleiten von Chlor in kaltes Mesitylen entstehen Mono-, Di- und Trichlormesitylen (12). Durch Brom lassen sich nach einander die drei entsprechenden Bromderivate gewinnen (8, 43). Die Einwirkung von Chlor oder Brom in der Hitze führt zu Mesitylchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$, resp. Mesitylbromid und Mesityldichlorid resp. -Dibromid (44, 45). Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes erzeugt Brom in der Kälte neben Monobrom-Mesitylen Parabrom-Mesitylbromid (43).

Für die Unterscheidung des Mesitylens von den andern Trimethylbenzolen eignen sich als charakteristische Derivate besonders das Trinitromesitylen und das Mesitylensulfamid.

Pikrinsäure-Mesitylen, $C_9H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Gelbe Blättchen (44).

Hexahydromesitylen, C_9H_{18}. Durch Erhitzen von Mesitylen mit Jodphosphonium auf schliesslich 280° gewonnen (41). Bei 135—138° siedende Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch. Wird von rauchender Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen; bei längerem Erhitzen entsteht Trinitromesitylen.

Monochlormesitylen, $C_6H_2Cl(CH_3)_3$ (12). Trockenes Chlor wirkt auf kalt gehaltenes Mesitylen sehr energisch ein; es entstehen neben einander Mono- Di- und Trichlormesitylen. Man löst die Produkte in siedendem Alkohol, lässt das Trichlormesitylen in der Kälte auskrystallisiren, fällt die eingeengte Mutterlauge durch Wasser und trennt das Mono- und das Diderivat durch fractionirte Destillation. Das Monochlormesitylen ist flüssig, erstarrt noch nicht bei — 20° und siedet bei 204—206°. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu Chlormesitylensäure oxydirt.

Dichlormesitylen, $C_6HCl_2(CH_3)_3$ (12). Krystallisirt aus Alkohol in

schönen, glänzenden Prismen. Schmp. 59°. Siedep. 243—244°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Wird von Chromsäuremischung kaum angegriffen.

Trichlormesitylen, $C_6Cl_3(CH_3)_3$ (1, 12). Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 204—205° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen.

Mesitylchlorid, ω-Chlormesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$. Entsteht beim Zuleiten von Chlor zu Mesitylendampf, wenn die Temperatur von 215° nicht überschritten wird (44). Farblose, an der Luft sich röthende Flüssigkeit, bei — 17° noch nicht erstarrend, bei 215—220° siedend. Giebt beim Erhitzen mit essigsaurem Natrium und Essigsäure das Acetat des Mesitylenalkohols.

Mesityldichlorid, ω_2-Dichlormesitylen, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Cl)_2$. Wird neben der vorigen Verbindung erhalten (44). Feine, weisse Nadeln oder Blättchen. Schmp. 41·5°. Siedep. 260—265°.

Mesityltrichlorid, $C_6H_3(CH_2Cl)_3$ (46). Entsteht beim Chloriren von Mesitylen im diffusen Tageslicht in der Hitze (bei schliesslich 170—190°), sowie aus dem Glycerin des Mesitylens beim Erhitzen mit Salzsäure. Gegen 280° siedendes Oel. Nicht rein dargestellt.

Monobrommesitylen, $C_6H_2Br(CH_3)_3$. Wird erhalten durch Eintröpfeln von Brom in kalt gehaltenes Mesitylen (8) im Dunkeln (43). Erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse. Schmp. —1°. Siedep. 225° (8). 226·5 bis 227° (43). Spec. Gew. 1·3191 bei 10° (8).

Mesitylbromid, ω-Brommesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$. Wird erhalten, indem man auf Mesitylen bei 135—140° eine unzureichende Menge Brom ($\frac{2}{3}$ der berechneten) einwirken lässt (45, 46). Lange Nadeln von heftig zu Thränen reizendem Geruch, bei 37·5—38° schmelzend, bei 229—231° unter geringer Zersetzung siedend.

Dibrommesitylen, $C_6HBr_2(CH_3)_3$. Durch Bromiren von kalt gehaltenem Mesitylen (8) im Dunkeln (43) zu erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr langen, spröden Nadeln. Schmp. 64° (47, 43). Siedep. 276—278° (47).

Mesityldibromid, ω-Dibrommesitylen, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$. Durch Einwirkung von Bromdampf auf siedendes Mesitylen gewonnen (44, 46). Feine Nadeln, leicht löslich in Aether, viel weniger in Alkohol. Schmp. 66·4°.

p-Brom-Mesitylbromid, $C_6H_2\overset{4}{Br} \cdot (\overset{3,5}{C}H_3)_2 \cdot \overset{1}{C}H_2Br$. Entsteht aus kaltem Monobrommesitylen, oder neben letzterem aus Mesitylen, bei der Behandlung mit 1 Mol. Brom im direkten Sonnenlicht (43). Flüssigkeit, die bei —19° noch nicht erstarrt und sich bei der Destillation vollständig zersetzt.

Tribrommesitylen, $C_6Br_3(CH_3)_3$ (4, 8). Endprodukt der Einwirkung von Brom auf kaltes Mesitylen im Dunkeln. Trikline (48) Prismen, fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Benzol. Schmelzpunkt 224°. Unzersetzt flüchtig.

Mesityltribromid, ω_3-Tribrommesitylen, $C_6H_3(CH_2Br)_3$ (46). Durch Bromiren von siedendem Mesitylen erhalten. Bei 94·5° schmelzende Nadeln. Im Vacuum bei 210—220° destillirbar.

Brom-Mesityldibromid, $C_6H_2\overset{2}{Br}(\overset{5}{C}H_3)(\overset{1,3}{C}H_2Br)_2$. Aus dem Alkohol, $C_6H_2Br(CH_3)(CH_2OH)_2$, durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure

gewonnen (46). Entsteht auch beim Bromiren von Mesitylen in der Hitze (49). Bei 81° schmelzende Krystalle.

Brom-Mesityldibromid, $C_6H_2\overset{4}{Br}(\overset{5}{C}H_3)(\overset{1,3}{C}H_2Br)_2$. Entsteht aus dem p-Brom-Mesitylbromid bei weiterem Bromiren im Sonnenlicht (43). Krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, die bei 120—122° schmelzen.

Brom-Mesityldichlorid, $C_6H_2\overset{2}{Br}(\overset{5}{C}H_3)(\overset{1,3}{C}H_2Cl)_2$. Aus dem Alkohol, $C_6H_2Br(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$, durch Erhitzen mit starker Salzsäure erhalten (46). Schmp. 75—76°.

Nitromesitylen, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$ (8) (vergl. 4, 53). Kalte, rauchende Salpetersäure erzeugt aus Mesitylen fast ausschliesslich das Dinitroderivat (6). Dagegen erhält man das Mononitromesitylen in erheblicher Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Mesitylensäure durch Kochen des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) und 2 Vol. Wasser (8).

Darstellung. 1 Thl. Mesitylen wird in 4 Thln. Eisessig gelöst, mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure versetzt und 1—1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das durch Wasser ausgeschiedene, mit verdünnter Natronlauge gewaschene Oel wird im Wasserstoffstrom destillirt, durch fractionirte Destillation vom Mesitylen befreit und durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute bis 50 p. C. vom Mesitylen (50) (vergl. 51, 32).

Grosse, monokline (52) Prismen. Schmp. 41° (8), 42° (32), 44° (51). Siedep. 255° (32).

Dinitromesitylen, $C_6H(NO_2)_2CH_3)_3$ (4, 6, 53). Wird durch Eintröpfeln von Mesitylen in kalte, rauchende Salpetersäure, Eintragen in Wasser und Krystallisiren aus Alkohol in schönen, rhombischen Prismen gewonnen, die bei 86° schmelzen. In heissem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Trinitromesitylen, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ (54, 53, 4, 6). Durch Eintröpfeln von Mesitylen in kalte Salpeterschwefelsäure und Eingiessen in Wasser zu erhalten (6). Es entsteht auch leicht bei gelindem Erwärmen des Hexahydromesitylens mit rauchender Salpetersäure (41). Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, aus Aceton in grossen, glänzenden, triklinen (55) Prismen. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem. Schmp. 230 bis 232° (6). Durch vorsichtiges Erhitzen sublimirbar.

Chlornitromesitylen, $C_6HCl(NO_2)(CH_3)_3$ (12). Entsteht in kleiner Menge neben der folgenden Verbindung bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chlormesitylen, reichlicher neben Chlormesitylensäure beim Kochen des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Leicht löslich in Alkohol und daraus in blassgelben Spiessen krystallisirend. Schmp. 56—57°.

Chlordinitromesitylen, $C_6Cl(NO_2)_2(CH_3)_3$ (12). Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chlormesitylen. Farblose Nadeln. Schmp. 178—179°.

Bromnitromesitylen, $C_6HBr(NO_2)(CH_3)_3$ (8). Durch Nitriren des Brommesitylens mit einem kalten Gemisch gleicher Volumen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure neben der folgenden Verbindung erhalten. Farblose Krystalle, schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Schmp. 54°.

Bromdinitromesitylen, $C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$ (8). Aus Brommesitylen durch rauchende Salpetersäure. Feine, farblose Nadeln, in kaltem Alkohol wenig löslich. Schmp. 189—190° (8), 194° (47).

Amidomesitylen, Mesidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$. Zuerst durch Reduction des Nitromesitylens mit Zinn und Salzsäure dargestellt (8). Auch bei der Be-

handlung mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Alkalien liefert das Nitromesitylen wesentlich Mesidin, neben nur sehr kleinen Mengen eines Azokörpers (50). Mesidin entsteht ferner, wenn Trimethylphenylammoniumjodid im Rohr auf 335° erhitzt wird (56, 57). Es bildet sich, wenn man das salzsaure Salz des m-Xylidins, $C_6H_3\cdot\overset{4}{N}H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3$, oder des m-Xylidins, $C_6H_3\cdot\overset{2}{N}H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3$ (58), mit Methylalkohol auf 250—300° erhitzt, wird daher auf diesem Wege als Hauptprodukt auch aus käuflichem Xylidin erhalten (59, 60). Stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, selbst bei —15° nicht erstarrend. Spec. Gew. 0·9633 (56). Siedep. 226—227° (51, 57), 229—230° (32).

Bei der Oxydation des Mesidins mittelst Chromsäure entsteht unter Eliminirung einer Methylgruppe das m-Xylochinon, $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{2,5}{O}_2$ (61). Beim Erhitzen von Mesidin mit Anilin und Quecksilberchlorid (57) oder Arsensäure (62) entsteht ein Fuchsin. Salzsaures Mesidin mit Methylalkohol auf 300° erhitzt liefert Amidoisodurol (61).

Salze. $C_9H_{13}N\cdot HCl$ (8). Grosse, durchsichtige Säulen. — $(C_9H_{13}N\cdot HCl)_2SnCl_2$ (8). Ziemlich schwer lösliche Nadeln, die sich nur aus verdünnter Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren lassen. — $(C_9H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus heisser Salzsäure in gelben Nadeln, die selbst in heissem Wasser fast unlöslich sind (56, 32). — $(C_9H_{13}N)_2\cdot C_2O_4H_2$ (8). Aus dem salzsauren Salz durch oxalsaures Ammoniak in glänzenden Blättern fällbar, die durch heisses Wasser zersetzt werden.

Nitromesidin, $C_6H(NO_2)(NH_2)(CH_3)_3$. Dargestellt durch Erhitzen von Dinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (63, 32, 64), durch Erhitzen des Acetylnitromesidins mit starker Salzsäure auf 150—160° (32, 51), in gleicher Weise aus dem Benzoylnitromesidin (65), sowie aus dem Phtalmesidil durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (60). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, goldgelben Prismen, die bei 74—75° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (51). Giebt mit Aethylnitrit Nitromesitylen (32).

Salze (63), $C_9H_{10}(NO_2)NH_2\cdot HCl$. Farblose Nadeln, die an Wasser Salzsäure abgeben. — $[C_9H_{10}(NO_2)NH_2\cdot HCl]_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — $[C_9H_{10}(NO_2)NH_2]_3PO_4H_3$. Orangegelbe Blättchen. — Das schwefelsaure Salz bildet weisse, seideglänzende Krystalle.

Dinitromesidin, $C_6(NO_2)_2(NH_2)(CH_3)_3$. Entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Trinitromesitylen (6). Lässt sich auch durch Nitriren des Acetylnitromesidins mittelst Salpeterschwefelsäure und Erhitzen des Acetylderivats mit starker Salzsäure auf 160° darstellen (32). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln, die bei 193—195° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in starker Salzsäure, aber durch Wasser wieder fällbar.

Dimethylmesidin, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot N(CH_3)_2$ (56) (vergl. 66). Aus Mesidin und Methyljodid. Bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·9076.

$(C_{11}H_{17}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gut krystallisirbar.

Acetylmesidin. Acetmesidid, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot NH\cdot C_2H_3O$. Aus dem Mesidin durch Einwirkung von Acetylchlorid (32) oder durch Kochen mit Eisessig (51) erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in breiten Prismen. Schmp. 216—217°. Unzersetzt sublimirbar.

Acetylnitromesidin, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3\cdot NH\cdot C_2H_3O$. Entsteht beim Behandeln von Acetylmesidin in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (51) (vergl. 32), sowie aus Nitromesidin und Acetylchlorid (32). Seideglänzende, fast farblose Nadeln. Schmp. 191° (32). Löslich in rauchender Salzsäure und daraus nicht durch Wasser, sondern erst durch Ammoniak wieder fällbar.

Acetyldinitromesidin, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Aus der vorigen Verbindung durch Salpeterschwefelsäure erhalten (32). Weisse Nadeln, bei 275° schmelzend, erst in 20 Thln. siedendem Alkohol löslich.

Benzoylmesidin, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ (65). Farblose Nadeln. Schmp. 204°.

Benzoylnitromesidin, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ (65). Farblose Krystalle. Schmp. 168·5°. Entsteht beim Nitriren des Benzoylmesidins neben einem bei etwa 300° schmelzenden Trinitroderivat.

m-Nitrobenzoylmesidin, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_7H_4(NO_2)O$. Bei 205° schmelzende Prismen (65). Monoklin (52). Giebt beim Nitriren die beiden folgenden Verbindungen.

m-Nitrobenzoyl-Nitromesidin, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_7H_4(NO_2)O$ (65). Farblose Krystalle. Schmp. 207°.

m-Nitrobenzoyl-Dinitromesidin, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_7H_4(NO_2)O$ (65). Farblose Nadeln. Schmp. 307°.

Mesitylisocyanat. Mesitylcarbimid, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NCO$ (60). Aus dem Mesitylurethan durch Destillation mit Phosphorpentachlorid erhalten. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep. 218—220°.

Dimesitylharnstoff, $[C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_2CO$ (60). Aus Mesitylisocyanat und Mesidin. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisirend, die über 300° schmelzen.

Mesitylsenföl, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NCS$ (60). Wird durch Kochen von Mesidin mit Schwefelkohlenstoff und etwas alkoholischer Kalilauge erhalten. Lange Nadeln. Schmp. 64°.

Mesitylthioharnstoff, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (60). Entsteht beim Erwärmen des Mesitylsenföls mit Ammoniak in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 222° schmelzen. Unlöslich in Wasser. Giebt ein Platindoppelsalz.

Mesitylphenylthioharnstoff, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (60). Durch Erwärmen von Mesitylsenföl mit Anilin in alkoholischer Lösung dargestellt. Weisse Nadeln. Schmp. 193°.

Mesityl-o-tolylthioharnstoff, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (60). Bei 167° schmelzende Nadeln.

Dimesitylthioharnstoff, $[C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_2CS$ (60). Entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Mesidin und Schwefelkohlenstoff, sowie beim Digeriren von Mesitylsenföl mit Mesidin in alkoholischer Lösung. Weisse, bei 196° schmelzende Nadeln. Giebt bei der Destillation mit concentrirter Phosphorsäure im Wasserdampfstrom Mesitylsenföl.

Dimesitylguanidin, $[C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_2C:NH$ (60). Wird durch Erhitzen des Dimesitylthioharnstoffs mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Prismen, die bei 218° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in heisser Salzsäure, durch Ammoniak wieder fällbar.

Trimesitylguanidin, $[C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_2 \cdot C:N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (60). Entsteht, wenn der Dimesitylthioharnstoff in alkalischer Lösung durch Bleioxyd bei Gegenwart von Mesidin entschwefelt wird. Kleine, bei 225° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Mesitylcarbaminsäure-Aethylester. Mesitylurethan, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (60). Durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf in Alkohol gelöstes Mesidin erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln. Schmp. 61—62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Für sich nicht unzersetzt destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Mesitylthiocarbaminsäure · Aethylester. Mesitylthiourethan, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$ (60). Entsteht beim Erhitzen von Mesitylsenföl mit absolutem Alkohol auf 140°. Feine Nadeln. Schmp. 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, auch in warmer Natronlauge oder Barytlösung und daraus durch Säuren wieder fällbar.

Mesitylsuccinimid, Succinmesidil, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N{<}{CO \atop CO}{>}C_2H_4$ (60). Durch Erhitzen von Mesidin mit Bernsteinsäure gewonnen. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 137°. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Mesitylphtalimid. Phtalmesidil, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$ (60). Entsteht beim Erhitzen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 171°. Zerfällt bei der Destillation in Mesidin und Phtalsäureanhydrid.

Nitromesitylphtalimid, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3 \cdot N{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$ (60). Krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Prismen, die bei 210° schmelzen.

Dinitromesitylphtalimid, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3 \cdot N{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$ (60). Krystallisirt aus Eisessig in farblosen, baumförmig verzweigten Nadeln. Schmp. 242°.

Diamidomesitylen. Mesitylendiamin, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$. Entsteht aus Dinitromesitylen oder Nitromesidin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (6). Ebenso aus Trinitromesitylen (32). Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, haarfeinen, farblosen Nadeln, aus Aether in grossen, monoklinen Krystallen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in heissem Wasser. Färbt sich am Licht gelb oder röthlich. Schmp. 90°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (6). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid Oxymetaxylochinon, $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$ (67).

Salze (6), $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Farblose, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in mässig concentrirter Salzsäure. — $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot 2NO_3H$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starker Salpetersäure. — $C_9H_{10}(NH_2)_2SO_4H_2$. Krystallisirt aus Alkohol in breiten, durchsichtigen Blättern. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Scheidet sich aus heissem Wasser in harten Körnern ab. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diacetamidomesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NH \cdot C_2H_3O)_2$. Entsteht beim Kochen von Diamidomesitylen mit Eisessig (32). Krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, die über 300° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser. In kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar.

Nitrodiamidomesitylen, $C_6(NO_2)(CH_3)_3(NH_2)_2$. Bildet sich aus Trinitromesitylen bei anhaltender Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium (6). Krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen, orangerothen Blättern, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in sehr schönen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen. Schmp. 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

$C_6(NO_2)(CH_3)_3(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Farblose oder schwach gelbliche, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether (6).

Azomesitylen, $C_9H_{11} \cdot N_2 \cdot C_9H_{11}$. Entsteht nur in äusserst geringer Menge (neben Mesidin) bei der Reduction des Nitromesitylens durch Zinkstaub in alkalischer Flüssigkeit, wird aber leicht durch Oxydation des Mesidins mit rothem Blutlaugensalz erhalten (50).

Zu einer kalten, wässrigen Lösung von 5 Grm. salzsaurem Mesidin fügt man langsam eine

Lösung von 10 Grm. Kaliumhydroxyd und 40—50 Grm. Ferridcyankalium. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit. Man wäscht mit Wasser und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um. Ausbeute: 25—30 % der theoretischen.

Krystallisirt aus Alkohol in langen, rothen Nadeln. Schmp. 75°.

Mesitylensulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot SO_3H$ (6, 25). Mesitylen löst sich leicht beim Schütteln mit warmer, gewöhnlicher, oder kalter, schwach rauchender Schwefelsäure. Die Mischung erstarrt zu einem krystallinischen Brei der wasserfreien Sulfonsäure. Durch Verdunsten ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure, oder wenn man ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mit Wasser versetzt, erhält man die Sulfonsäure in wenig hygroskopischen, sechsseitigen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser (25), welche dem rhombischen System angehören (68, 72) und bei 77° schmelzen (68).

Salze, $C_9H_{11} \cdot SO_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Sehr leicht lösliche, rhombische Tafeln (25). — $C_9H_{11} \cdot SO_3K + H_2O$. Seideglänzende Blättchen. Löslich in 7 Thln. Wasser von 12° (25). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Mg + 6H_2O$. Grosse, durchsichtige, leicht verwitternde Tafeln (68). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ca + 5H_2O$. Harte Krystallkrusten (25). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Sr + 7H_2O$. Grosse, sternförmig vereinigte, leicht verwitternde Blätter (25). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ba + 9H_2O$. Grosse, monokline Tafeln oder flache Prismen, leicht verwitternd (25). 100 Thle. Wasser lösen bei 11·5° 5·53 Thle. des krystallisirten Salzes (28). Bildet mit pseudocumolsulfosaurem Barium ein Doppelsalz (28). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Co + 6H_2O$. Leicht lösliche, fleischrothe Blättchen (25). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Kugelige Aggregate seideglänzender, weissgrüner Blättchen. Bei 10° in 17 Thln. Wasser löslich (25). — $C_9H_{11} \cdot SO_3Ag$. Leicht lösliche Krystalle (4). — $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Pb + 9H_2O$. Grossblättrig krystallinische Masse von starkem Perlmutterglanz, leicht verwitternd, bei 20° in 6·4 Thln. Wasser löslich (25).

Mesitylensulfochlorid, $C_9H_{11} \cdot SO_2Cl$ (69). Aus mesitylensulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid. Krystallisirt aus Aether in grossen, keilförmigen Tafeln, die bei 57° schmelzen.

Mesitylensulfamid, $C_9H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (28). Aus dem Chlorid durch Ammoniak. Krystallisirt aus Alkohol als langfaserige, asbestähnliche Masse, aus heissem Wasser in langen, haarfeinen Nadeln. Löslich in 0·88 Thln. siedendem Alkohol von 83 %, in 18 Thln. dieses Alkohols bei 0°, in 3000 Thln. Wasser von 0°, 185 Thln. siedendem Wasser, leichter in wässrigem Ammoniak oder Alkalien. Löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser gefällt (28). Durch Chromsäuremischung entsteht o-Sulfaminmesitylensäure neben wenig p-Sulfaminmesitylensäure; Kaliumpermanganat erzeugt beide Sulfaminsäuren in ungefähr gleicher Menge und weiter Sulfaminuvitinsäure (70). Durch Erhitzen mit überschüssiger starker Salzsäure auf 160—170° wird das Sulfamid in Mesitylen, Schwefelsäure und Ammoniak gespalten. Beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf höchstens 165° entsteht

Dimesitylensulfamid, $(C_9H_{11} \cdot SO_2)_2NH$ (28). Lange, bei 124° schmelzende Nadeln, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Natronlauge.

Brommesitylensulfonsäure, $C_9H_{10}Br \cdot SO_3H$ (68). Aus Brommesitylen und rauchender Schwefelsäure. Entsteht auch in geringer Menge neben Bromsubstitutionsprodukten des Mesitylens bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylensulfonsäure in verdünnter Lösung. Aeusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aus letzterem in feinen Nadeln krystallisirbar.

Salze, $C_9H_{10}Br \cdot SO_3K + H_2O$. Leicht lösliche, glänzende Blättchen. — $C_9H_{10}Br \cdot SO_3Na$. Harte, wohlausgebildete, wasserhelle Krystalle. — $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. Breite Nadeln oder Blättchen. — $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Büschel langer, seideglänzender, fast weisser Nadeln. — $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Pb — 1\frac{1}{2}H_2O$. Schöne, centrisch geordnete Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Nitromesitylensulfonsäure, $C_9H_{10}(NO_2)\cdot SO_3H$ (68). Durch Eintragen von Mesitylensulfonsäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure gewonnen. Spröde, wasserhelle Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 131° schmelzend.

Salze. Ammoniaksalz. Leicht lösliche Warzen. — $C_9H_{10}(NO_2)SO_3K + H_2O$. Leicht lösliche, grosse Nadeln oder Blätter. — $[C_9H_{10}(NO_2)\cdot SO_3]_2Ba$. — Sternförmige Krystallgruppen, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $[C_9H_{10}(NO_2)\cdot SO_3]_2Cu + 3H_2O$. Perlmutterglänzende, grünliche Schuppen. — $[C_9H_{10}(NO_2)SO_3]_2Pb + H_2O$. Leicht lösliche Krystallbüschel.

Amidomesitylensulfonsäure, $C_9H_{10}(NH_2)SO_3H$ (68). Durch Reduction der Nitrosulfonsäure mit Schwefelammonium erhalten. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen, weissen Prismen, die sich am Licht röthlich färben und über Schwefelsäure wasserfrei werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und namentlich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Salze. Ammoniak-, Natrium- und Calciumsalz sind leicht löslich, das Silbersalz viel weniger leicht. — $[C_9H_{10}(NH_2)SO_3]_2Ba$. Ziemlich leicht lösliche, gelbliche Warzen. — $[C_9H_{10}(NH_2)SO_3]_2Mg + 3H_2O$. Harte, durchsichtige, gelbliche Krystalle. — $[C_9H_{10}(NH_2)SO_3]_2Zn + 5H_2O$. Schöne, leicht lösliche Krystalle. — $[C_9H_{10}(NH_2)SO_3]_2Pb + H_2O$. Leicht löslich, gut krystallisirbar.

Mesitylendisulfonsäure, $C_6H(CH_3)_3(SO_3H)_2$ (71). Durch anhaltendes Erwärmen einer Lösung von Mesitylen in rauchender Schwefelsäure unter jeweiligem Zusatz von Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Zerfliessliche Nadeln. Giebt in der Kalischmelze nur o-Oxymesitylensäure. Das Kaliumsalz liefert bei der trocknen Destillation fast quantitativ Mesitylen. Durch Bromwasser wird es in Dibrommesitylen übergeführt.

Salze. $C_9H_{10}(SO_3)_2K_2 + 2H_2O$. Aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirbar. — $C_9H_{10}(SO_3)_2Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $C_9H_{10}(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Kleine Nadeln, die sich schon bei 115° bräunen. — $C_9H_{10}(SO_3)_2Cu + xH_2O$. Weissgrüne, sehr leicht lösliche und leicht verwitternde Nadeln.

Mesitylensulfinsäure, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot SO_2H$ (69). Gewonnen durch Zerreiben von Mesitylensulfochlorid mit Natriumamalgam, Eintragen in ein trockenes Gemisch von Benzol und Toluol, Abgiessen dieser Kohlenwasserstoffe nach beendigter Reaction, wiederholtes Ausziehen des breiigen Rückstandes mit wenig Wasser, Einengen und Fällen mit Salzsäure. Lange, luftbeständige Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Schmp. 98—99°.

Salze. $C_9H_{11}\cdot SO_2Ag$. Hellgelber, gallertartiger Niederschlag. — $(C_9H_{11}\cdot SO_2)_2Ba + xH_2O$. Leicht verwitternde Nadeln oder Tafeln.

Mesitol, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot OH$. Entsteht beim Schmelzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd (73, 74). Wurde, so dargestellt, anfänglich für ein Xylenol gehalten (12). Bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Mesidin (51, 60).

Darstellung. Mesitylensulfonsaures Kalium wird mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd schnell auf eine so hohe Temperatur erhitzt, dass sich die Masse in zwei Schichten theilt. Nach dem Erstarren der oberen, aus Mesitolkalium bestehenden Schicht hebt man diese von dem noch geschmolzenen Aetzkali ab, löst sie in Wasser und fällt aus der kalt gehaltenen Lösung durch Salzsäure das Mesitol als sofort feste, krystallinische Masse, die durch Destillation gereinigt wird (74).

Langstrahlig krystallinische Masse von phenolartigem Geruch. Schmp. 68°. Siedep. 219·5°. Sublimirt schon unter dem Schmelzpunkt in langen, feinen Nadeln. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr wenig löslich in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid

nicht gefärbt. Bei anhaltendem, schwachem Schmelzen mit Aetzkali entsteht o-Oxymesitylensäure (74) mit sehr wenig p-Oxymesitylensäure (70).

Mesitol-Methyläther, $C_9H_{11}\cdot OCH_3$ (51). Aus Mesitolkalium und Methyljodid bei 100°. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 200—203°.

Monobrommesitol, $C_9H_{10}Br\cdot OH$ (51, 73, 74). Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 80°. Kaum löslich in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, reichlicher in kohlensauren Alkalien, sehr leicht in Alkohol und freien Alkalien.

Dibrommesitol, $C_9H_9Br_2\cdot OH$ (74). Grosse, spröde, farblose Prismen. Schmp. 150°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nur sehr wenig in heissem Wasser, ziemlich reichlich in heissen, wässrigen Lösungen von kohlensauren Alkalien. Nicht unzersetzt destillirbar. (Beim Uebergiessen von Mesitol mit wasserhaltigem Brom entsteht Dibrom-m-Xylochinon) (74).

Nitromesitol, $C_9H_{10}(NO_2)\cdot OH$ (64). Aus Nitromesidin durch Behandlung mit salpetrigsaurem Natrium in verdünnter schwefelsaurer Lösung gewonnen. Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Blättern. Schmp. 64°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Amidomesitol, $C_9H_{10}(NH_2)\cdot OH$ (64). Aus Nitromesitol durch Zinn und Salzsäure. Leicht verharzende Krystalle.

$C_9H_{10}(OH)NH_2\cdot HCl$. Farblose Nadeln.

Mesitolsulfonsäure, $C_9H_{10}(OH)\cdot SO_3H$ (74). Das Mesitol löst sich leicht in gelinde erwärmter concentrirter Schwefelsäure; beim Erkalten krystallisirt die Sulfonsäure in wasserfreien Nadeln. Sie liefert in der Kalischmelze o-Oxymesitylensäure.

Die Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt nur in kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln. — Das äusserst leicht lösliche Natriumsalz bildet kleine, flache Prismen.

Dioxymesitylen. Mesorcin, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (64). Aus salzsaurem Amidomesitol dargestellt durch Versetzen mit salpetrigsaurem Natrium, Aufkochen, Ausschütteln der filtrirten Lösung mit Aether und Reinigung der Verbindung durch Sublimation. Sublimirt in sehr dünnen, weissen, glänzenden Blättchen. Schmp. 149—150°. Siedep. 274·5—275·5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Die wässrige Lösung reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Sie giebt mit Eisenchlorid unter vorübergehender Grünfärbung einen graugelben Niederschlag, und bei der Destillation geht dann Oxymetaxylochinon über. Beim Erhitzen des Mesorcins mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein rothbrauner Körper, der mit Alkalien eine tief rothe, bei grosser Verdünnung intensiv grün fluorescirende Lösung giebt.

Das Diacetat des Mesorcins krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln, löst sich schwer in Wasser, schmilzt bei 63° und siedet unter geringer Zersetzung bei 305° (64).

Mesitylalkohol, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus seinem Essigsäureester dargestellt, welcher aus Mesitylbromid durch Behandlung mit essigsaurem Kalium erhalten wird (45) (vergl. 44). Dem Benzylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep. 218—221°.

Essigsäureester, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O$ (45) (vergl. 44). Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 228—231° (bei 745 Millim.). Spec. Gew. 1·0903 bei 16·5°.

p-Brom-Mesitylalkohol, $C_6H_2\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{5}{C}H_2OH$ (43). Sein Acetat wird aus p-Brom-Mesitylbromid und Kaliumacetat erhalten. Es liefert mit alko-

holischer Kalilauge den Alkohol. Dieser krystallisirt aus Petroleumäther in sternförmig gruppirten, kurzen, breiten Nadeln. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 66—66·5°. Zersetzt sich bei der Destillation wesentlich unter Bildung seines Aldehyds und von Brommesitylen:

$$2C_9H_{11}OBr = H_2O + C_9H_9OBr + C_9H_{11}Br.$$

Uebermangansaures Kalium oxydirt zu p-Brommesitylensäure.

Mesitylenglycol, $C_6H_3(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$ (75). Aus Mesityldichlorid durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Blei gewonnen. Farblose, zähe Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1·23 bei 25°. Siedet unter 20 Millim. Druck bei 190°, unter 750 Millim. Druck, theilweise sich zersetzend, bei 280°. Löslich in etwa 20 Thln. Wasser, in $1\frac{1}{2}$—2 Thln. Aether, sehr leicht in Alkohol.

Essigsäureester, $C_6H_3(CH_3)(CH_2\cdot OC_2H_3O)_2$ (75). Aus dem Mesityldichlorid durch Kochen mit Essigsäure und essigsaurem Silber erhalten. Farbloses, fast geruchloses Oel von brennendem Geschmack. Spec. Gew. 1·12 bei 20°. Siedet unter 120 Millim. Druck bei 244°.

Brom-Mesitylenglycol, $C_6H_2\overset{2}{Br}(\overset{5}{C}H_3)(\overset{1,3}{C}H_2\cdot OH)_2$ (46). Entsteht aus dem Brom-Mesityldibromid beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Blei. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, löslich in 25—30 Thln. siedendem Wasser, woraus es in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmp. 121°.

Mesitylenglycerin, $C_6H_3(CH_2\cdot OH)_3$ (46). Aus Mesityltribromid durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Blei erhalten. Dicke, bitter schmeckende Flüssigkeit, die im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Mesitylensulfhydrat. Thiomesitol, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot SH$ (10). Wird aus dem Mesitylensulfochlorid durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren im Wasserdampfstrom gewonnen. Farblose Flüssigkeit, die auch in Kältemischung nicht erstarrt. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Spec. Gew. 1·0192. Siedep. 228—229°.

Die Silberverbindung, $C_9H_{11}SAg$ ist ein hellgelber, in heissem Alkohol löslicher Niederschlag.

Die Quecksilberverbindung, $(C_9H_{11}S)_2Hg$, krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln.

Mesitylendisulfid, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2S_2$ (10). Bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung von Mesitylensulfhydrat mit Natronlauge versetzt wird. Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Tafeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 125°.

Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation des Mesitylens (6) oder des symmetrischen Aethyldimethylbenzols (76, 77) durch verdünnte Salpetersäure. Befindet sich in geringer Menge unter den Produkten der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat mit essigsaurem (78) oder baldriansaurem (79) Natrium bei 205°.

Darstellung. Mesitylen wird mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) und 2 Vol. Wasser bis zum Verschwinden der Oelschicht am Rückflusskühler gekocht. Das in der Kälte Ausgeschiedene behandelt man mit kohlensaurem Calcium, fällt aus den gelösten Calciumsalzen die Säuren, reducirt durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure die Nitrosäuren und trennt durch Destillation im Wasserdampfstrom die Mesitylensäure von der zugleich entstandenen Uvitinsäure.

Die Mesitylensäure ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus welchem sie sich in kleinen, sehr feinen Nadeln abscheidet. Aus

Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in grossen, wohlausgebildeten, monoklinen (80) Prismen, aus warmem, verdünntem Weingeist in Blättern oder flachen Nadeln. Schmp. 169°. (6), 169—170° (70). Schon unterhalb dieser Temperatur beginnt die Säure zu sublimiren. Sie ist unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie Kohlensäure und Metaxylol (9). Durch Chromsäure (11), oder besser in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat, wird sie zu Uvitinsäure und Trimesinsäure weiter oxydirt.

Salze. $C_9H_9O_2Na$ (6). — $(C_9H_9O_2)_2Ba$ (6). Grosse, farblose, seideglänzende Prismen, namentlich in der Wärme leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_9O_2)_2Ca(+\frac{1}{2}H_2O?)$ (6), scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in Krystallkrusten ab, die ziemlich schwer, und zwar in der Hitze nicht leichter als in der Kälte löslich sind. — $(C_9H_9O_2)_2Mg + 5H_2O$ (7). Gruppen monokliner Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_9H_9O_2)_2Zn$ (7), Schwer löslich. — $(C_9H_9O_2)_2Mn$ (7). — $(C_9H_9O_2)_2Ni$ (7). — $C_9H_9O_2Ag$ (6) $+ H_2O$ (81). Selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. — In der Lösung mesitylensaurer Salze erzeugt Eisenchlorid einen röthlich gelben, amorphen, Kupfersulfat einen hellblauen, ebenfalls amorphen, Bleinitrat einen aus vielem heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag (6).

Aethylester, $C_9H_9O_2 \cdot C_2H_5$ (7). Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem, an Rosenöl erinnernden Geruch, schwerer als Wasser, unter 0° zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrend. Siedep. 241°.

Amid, $C_9H_9O \cdot NH_2$ (7). Aus dem Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mesitylensäure durch Eintragen in Ammoniak dargestellt. Bei 133° schmelzende, in etwas höherer Temperatur unzersetzt sublimirende Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

p-Chlormesitylensäure, $C_6H_2\overset{4}{Cl}(\overset{3,5}{CH_3})_2 \cdot \overset{1}{C}O_2H$ (12). Entsteht bei der Oxydation des Chlormesitylens durch verdünnte Salpetersäure. Krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Bräunt sich bei 220° ohne zu schmelzen. Nicht unzersetzt sublimirbar. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Salze, $(C_9H_8ClO_2)_2Ba + 4H_2O$ · Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_8ClO_2)_2Ca + 5H_2O$. Büschelförmig vereinigte, flache Nadeln. Leicht löslich.

o-Brommesitylensäure, $C_6H_3\overset{2}{Br}(\overset{3,5}{CH_3})_2 \cdot \overset{1}{C}O_2H$. Entsteht neben wenig p-Brommesitylensäure bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylensäure (82). Auch aus o-Amidomesitylensäure dargestellt (82). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und besonders in Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen des rhombischen Systems, aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln. Schmilzt bei 146—147°, erstarrt erst bei 131° und schmilzt dann schon wieder bei 137—138°.

Salze, $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 4H_2O$. Grosse, compakte, monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich und von dem schwer löslichen Bariumsalz der p-Brommesitylensäure durch Krystallisation leicht trennbar. — $(C_9H_8BrO_2)_2Ca + 2H_2O$. Leicht lösliche, sehr feine, kleine Nadeln.

p-Brommesitylensäure, $C_6H_2\overset{4}{Br}(\overset{3,5}{CH_3})_2 \cdot \overset{1}{C}O_2H$. Wird durch Oxydation des Brommesitylens mittelst verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung (8), durch Oxydation des p-Brommesitylalkohols mittelst Kaliumpermanganat (43), sowie neben der vorigen Säure durch Bromiren der Mesitylensäure (82) gewonnen, ist auch aus p-Amidomesitylensäure dargestellt (82). Selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heissem Alkohol. Scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in derben Krystallen, aus Alkohol in wohlausgebildeten kurzen, monoklinen Prismen ab. Schmp. 214—215°.

Salze, $C_9H_8BrO_2K$ (8). — $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$ (8, 82). Feine Nadeln. Schwer löslich in

kaltem Wasser. — $(C_9H_8BrO_2)_2Ca$. Lange, haarfeine Nadeln, leicht löslich (8). Enthält $5H_2O$ (83).

Dibrommesitylensäure, $C_6HBr_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Durch Oxydation des Dibrommesitylens mittelst Chromsäure in Eisessiglösung gewonnen (83). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Benzol. Krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 194—195° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind.

Salze, $(C_9H_7Br_2O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, derbe Prismen. — $(C_9H_7Br_2O_2)_2Ca + 7H_2O$. Nadeln, oder grosse, quadratische Tafeln.

o-Nitromesitylensäure, $C_6H_2(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot \overset{1}{C}O_2H$ (82, 86). Entsteht beim Eintragen von Mesitylensäure in kalte, rauchende Salpetersäure neben wenig p-Nitromesitylensäure, von der sie sich mit Benutzung der Leichtlöslichkeit ihres Bariumsalzes leicht trennen lässt. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln, aus Alkohol oder Aether in grösseren, farblosen, anscheinend triklinen Krystallen. Schmp. 210—212°.

Salze, $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$. Feine, concentrisch gruppirte Nadeln, selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Das Calciumsalz ist äusserst leicht löslich und krystallisirt erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen, seideartigen Nadeln. — Das Magnesiumsalz wird auf dieselbe Weise in äusserst leicht löslichen, krystallinischen Krusten erhalten.

Aethylester, $C_9H_8NO_4\cdot C_2H_5$. Krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen, die bei 64—65° schmelzen.

p-Nitromesitylensäure, $C_6H_2(\overset{4}{N}O_2)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot \overset{1}{C}O_2H$. Bildet sich neben der vorigen Säure beim Nitriren der Mesitylensäure (82, 86). Wird durch Oxydation des Nitromesitylens mit Chromsäure (84) oder verdünnter Salpetersäure, daher auch als Nebenprodukt bei der Bereitung der Mesitylensäure gewonnen, wobei sie nach der Destillation im Wasserdampfstrom als nicht flüchtig zurückbleibt (6, 7), fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, aus welchem sich die Säure in grossen, wohlausgebildeten, monoklinen Krystallen abscheidet. Die aus Wasser oder schwachem Weingeist abgeschiedene Säure schmilzt bei 179°, ebenso die aus absolut alkoholischer Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure zurückbleibende, während die aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirte erst bei 223° schmilzt (85, vergl. 82).

Salze, $C_9H_8NO_4Na$ (7). Zerfliessliche Prismen. — $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$ (82, vergl. 6). Monokline Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$ (82, vergl. 6)) Lange, farblose Nadeln, anscheinend monoklin. Selbst in heissem Wasser schwer löslich. — $(C_9H_8NO_4)_2Mg + 11H_2O$ (7). — $C_9H_8NO_4Ag$ (7). Flockiger Niederschlag, aus viel heissem Wasser in farblosen Warzen krystallisirbar.

Aethylester, $C_9H_8NO_4\cdot C_2H_5$ (7). Krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen, die bei 72° schmelzen.

o-Amidomesitylensäure, $C_6H_2(\overset{2}{N}H_2)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot \overset{1}{C}O_2H$. Aus der o-Nitromesitylensäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten (82). Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Schmilzt bei 190° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur (85).

p-Amidomesitylensäure, $C_6H_2(\overset{4}{N}H_2)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot \overset{1}{C}O_2H$ (7, 82). Durch Reduktion der p-Nitromesitylensäure gewonnen. Aus heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisirbar. Schmp. 235° (7), 245° (84).

Salzsäureverbindung, $C_9H_9(NH_2)O_2\cdot HCl$ (7), krystallisirt in langen Nadeln beim Verdunsten einer Lösung der Amidosäure in überschüssiger starker Salzsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen die Amidosäure aus.

Sulfomesitylensäuren, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (87). Durch Einwirkung dampfförmigen Schwefelsäureanhydrids auf trockne Mesitylensäure werden beide möglichen Sulfomesitylensäuren gebildet, welche sich durch Krystallisation ihrer Calciumsalze trennen lassen. Die Säure des in Wasser weniger löslichen Calciumsalzes liefert in der Kalischmelze o-Oxymesitylensäure.

Beide Calciumsalze krystallisiren mit $4H_2O$.

o-Sulfaminmesitylensäure, $C_6H_2(\overset{2}{S}O_2 \cdot N\overset{3,5}{H_2})(\overset{1}{C}H_3)_2 \cdot CO_2H$. Wird durch Oxydation des Mesitylensulfamids erhalten (70, vergl. 88), und zwar neben nur sehr geringen Mengen der p-Sulfaminsäure, wenn mittelst Chromsäuremischung, dagegen zu etwa gleichen Theilen mit jener, wenn in alkalischer Lösung mittelst übermangansauren Kaliums oxydirt wird.

Schwer löslich in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, nur wenig in Chloroform. Krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in kurzen, derben, glasglänzenden Prismen, die bei 263° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° liefert sie Mesitylensäure (88, 70), beim Erhitzen mit Kalk Metaxylol (70), in der Kalischmelze nicht eine Oxymesitylensäure, sondern Mesitylensäure (70). Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd entsteht neben Mesitylensäure α-Metaxylolsulfamid (70). Kaliumpermanganat oxydirt die Säure weiter zu Sulfaminuvitinsäure und Sulfamintrimesinsäure (70).

Nach HALL und REMSEN (81), ist die aus den Salzen der o-Sulfaminmesitylensäure durch Säuren ausgeschiedene Verbindung nicht die freie Säure selbst, sondern deren inneres Anhydrid, $C_6H_2(CH_3)_2{<}^{SO_2}_{CO}{>}NH$ (»Mesitylensulfinid«).

Salze, $[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2NH_2 \cdot CO_2]_2Ba + 3H_2O$ (70). Grosse, meist halbkugelige Gruppen langer, seideglänzender Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3·27 Thle., bei 20 bis 22° 14 Thle. des krystallisirten Salzes. — $[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2NH_2 \cdot CO_2]_2 . Ca + 5H_2O$ (70), $+ 6H_2O$ (81). Sehr leicht lösliche, glasglänzende Prismen, die in der Wärme verwittern. — $[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2NH_2 \cdot CO_2]_2Cu + 3H_2O$ (70), $+ 4H_2O$ (81). Aus seideglänzenden, hellblauen Nadeln bestehende, weiche, lockre Krystallmasse, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — Das Silbersalz ist ein voluminöser, weisser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in mikroskopischen, rhombischen Blättchen krystallisirbar (70, 81).

p-Sulfaminmesitylensäure, $C_6H_2(S\overset{4}{O_2} \cdot NH_2)(\overset{3,5}{CH_3})_2 \cdot \overset{1}{C}O_2H$ (70). Entsteht neben der vorigen Säure bei der Oxydation des Mesitylensulfamids, namentlich durch Kaliumpermanganat. Wird von der o-Sulfaminsäure getrennt durch fractionirte Krystallisation der Calciumsalze, wobei sich zuerst wesentlich das Salz der Parasäure abscheidet, und weiter durch Uebersättigen der heissen, verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure und partielles Abkühlen, wobei zuerst die Orthosäure ausgeschieden wird.

Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heissem erheblich leichter als die Orthosäure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig in Chloroform. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen, wasserfreien Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276°. Giebt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° Mesitylensäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd p-Oxymesitylensäure. Kaliumpermanganat oxydirt weiter zu Sulfaminuvitinsäure und Sulfamintrimesinsäure.

Salze. Das Natriumsalz krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in langen, spiessigen Nadeln. — $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2 \cdot NH_2)CO_2]_2Ba + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln, welche zu sternförmigen Gruppen vereinigt oder zu einer weichen, asbestartigen Masse

verfilzt sind. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2·05 Thle. des krystallisirten Salzes. — $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca + 2H_2O$. Derbe, glasglänzende Prismen, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich. — $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)CO_2]_2Cu + H_2O$. Selbst in heissem Wasser schwer löslich. Krystallisirt in kleinen, ultramarinblauen monoklinen Prismen.

o-Oxymesitylensäure, $C_6H_2(\overset{2}{O}H)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot\overset{1}{C}O_2H$. Bildet sich, wenn mesitylensulfonsaures Kalium oder Mesitol mit Kaliumhydroxyd anhaltend geschmolzen und dabei die Temperatur nicht so weit gesteigert wird, dass das zunächt entstehende Mesitolkalium schmilzt und sich an die Oberfläche begiebt. (12, 74). Die Säure wird ebenfalls durch Kalischmelzung aus der o-Sulfomesitylensäure (87), oder aus der Mesitylendisulfonsäure (71), sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidomesitylensäure (85) erhalten. Grössere Mengen stellt man zweckmässig dar durch Behandlung des unsymmetrischen Metaxylenols mit Kohlensäure und Natrium (89).

Die Säure ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in sechsseitigen Blättchen, aus sehr verdünntem Weingeist in langen, feinen, biegsamen Nadeln, aus etwas stärkerem in grossen, flachen Nadeln oder Blättern. Sie schmilzt bei 179°, ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, durch vorsichtiges Erhitzen auch unzersetzt in flachen Nadeln sublimirbar. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung intensiv blau. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° wird die Säure in Kohlensäure und unsymmetrisches Metaxylenol gespalten (74). Anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd führt sie in Diortho-Oxyuvitinsäure und in Oxytrimesinsäure über (70). In sehr hoher Temperatur entsteht hierbei auch das obige Xylenol (70).

Salze, $C_9H_9O_3\cdot NH_4$ (74). Kurze, vierseitige Prismen. — Sehr leicht löslich. — $C_9H_9O_3K$ (74). Lange, glasglänzende Nadeln. — $(C_9H_9O_3)_2Ba + 5H_2O$ (12, 74) $+ 6H_2O$ (71). Dünne, meist zu sternförmigen Gruppen vereinigte, rechtwinklige Blätter oder lange, flache Prismen. In der Kälte nur mässig leicht löslich. Verliert schon unterhalb 100° das Krystallwasser und färbt sich oberhalb 110° an der Luft durch Oxydation braun. — $(C_9H_9O_3)_2Ca + 4H_2O$ (74), $+ 5H_2O$ (12). Leicht lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln. — $(C_9H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$ (74). Harte, vierseitige Prismen, in der Hitze weniger löslich, als bei mittlerer Temperatur. — Das Kupfersalz ist schwer löslich. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in hellgrünen, seideglänzenden, flachen Nadeln (74).

Der Methylester, $C_9H_9O_3\cdot CH_3$, ist ein bei 0° nicht erstarrendes, schweres Oel (74).

p-Oxymesitylensäure, $C_6H_2(\overset{4}{O}H)(\overset{3,5}{C}H_3)_2\cdot\overset{1}{C}O_2H$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidomesitylensäure, sowie durch Kalischmelzung aus der p-Sulfaminmesitylensäure erhalten (90). Entsteht in sehr geringer Menge neben der o-Oxymesitylensäure beim Schmelzen von Mesitol mit Kaliumhydroxyd (70).

Schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast garnicht in Chloroform. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in sehr langen, biegsamen, haarfeinen Nadeln, aus Weingeist in kürzeren, compakteren Nadeln. Wasserfrei. Schmilzt bei 223°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, aber durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Spaltet sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und benachbartes Metaxylenol. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung ihres Ammoniaksalzes eine braune Fällung, die in heissem Wasser und namentlich in überschüssigem Eisenchlorid löslich ist (90).

Bariumsalz. Wasserfreie, dünne, glasglänzende Prismen, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Der Methylester, $C_9H_9O_3 \cdot CH_3$, krystallisirt aus viel warmem Wasser in sehr langen, biegsamen Nadeln. Schmp. 130°.

Der Aethylester, $C_9H_9O_3 \cdot C_2H_5$ scheidet sich aus verdünntem Weingeist in langen, feinen Nadeln, aus stärkerem in derberen Prismen ab. Schmp. 113° (90).

Uvitinsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3,5}{C}O_2H)_2$. Zuerst aus Brenztraubensäure durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Bariumhydroxyd (91, vergl. 92, 93), dann durch Oxydation des Mesitylens mittelst Chromsäuremischung oder verdünnter Salpetersäure erhalten (11). Entsteht auf letztere Weise auch aus dem symmetrischen Methyldiäthylbenzol (94).

Sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast garnicht in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Scheidet sich aus heissem Wasser in feinen, verästelten Nadeln, aus der heissen alkoholischen Lösung nach Wasserzusatz als krystallinisches Pulver ab. Schmp. 287—288°. In höherer Temperatur unzersetzt sublimirbar.

Durch Chromsäuremischung wird die Uvitinsäure zu Trimesinsäure oxydirt (11, 95). Bei der Destillation mit Natronkalk liefert sie Toluol (95). Wird ihr Calciumsalz mit seinem halben Gewicht Calciumhydroxyd bis über die Schmelzhitze des Bleis erhitzt, so entsteht Metatoluylsäure (96).

Salze (11), $C_9H_6O_4K_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. Aus Alkohol in glänzenden durchsichtigen Krystallen zu erhalten. — $C_9H_6O_4Ca + H_2O$. Kleine, silberglänzende Krystalle, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $C_9H_6O_4Ba + H_2O$. Leicht löslich. Krysallisirt in blumenkohlähnlichen Massen. — $C_9H_6O_4Cu$. Hellblauer, voluminöser, fast unlöslicher Niederschlag. — $C_9H_6O_4Ag_2$ (91, 11). Niederschlag aus viel heissem Wasser in verästelten Nadeln krystallisirbar.

Aethylester, $C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. Wird als ein in der Kälte allmählich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrendes Oel erhalten, Schmp. 35° (11).

Nitrouvitinsäuren, $C_9H_2(NO_2)(CH_3)(CO_2H)_2$. Durch Behandeln der Uvitinsäure mit Salpeterschwefelsäure werden zwei Nitrouvitinsäuren erhalten (97): die α-Nitrouvitinsäure, welche in überwiegender Menge entsteht, scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung zuerst aus. Bei 226—227° schmelzende Nadeln, selbst in heissem Wasser schwer löslich.

Salze, $C_9H_5NO_6K_2 + H_2O$. Aeusserst leicht lösliche mikroskopische Nadeln. — $C_9H_5NO_6Ca + 3H_2O$. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $C_9H_5NO_6Ba + H_2O$. Lange, feine Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

β-Nitrouvitinsäure. Krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ in spitzen Rhomboëdern, die bei 120° wasserfrei werden und bei 249—250° schmelzen. In heissem Wasser leichter als die α-Säure, in kaltem sehr schwer löslich.

α-Amidouvitinsäure, $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2H)_2$. Aus der α-Nitrosäure durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure gewonnen (97, 98). Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in gelben Nadeln, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

β-Amidouvitinsäure. Aus der β-Nitrouvitinsäure (97), hellgelbe Nadeln oder gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Kaum löslich in Wasser, bei 250—255° unter Zersetzung schmelzend.

Sulfouvitinsäure, $C_6H_2(\overset{6}{S}O_3H)\overset{5}{C}H_3 \cdot (\overset{1,3}{C}O_2H)_2$ (70). Bildet sich beim Verdampfen der Sulfaminuvitinsäure mit concentrirter Salzsäure. Aus ihrem sauren Kaliumsalz (s. unter Sulfaminuvitinsäure) erhält man die freie Säure durch Fällung mit essigsaurem Blei und Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff. Erst ihre syrupdicke Lösung erstarrt unter dem Exsiccator allmählich zu

einer langstrahlig krystallinischen, hygroskopischen Masse. Leichter krystallisirt die Säure nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, wobei sie kleine, derbe, spiessige Krystalle bildet.

Salze. $C_9H_7SO_7K + 2H_2O$. Grosse Blätter, oder derbere, rhombische Tafeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_5SO_7)_2Ba_3$. Scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in Krusten aus, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12·5° 3·23 Thle. des Salzes, in der Hitze etwas weniger.

Sulfaminuvitinsäure, $C_6H_2(\overset{6}{S}O_2\cdot NH_2)\overset{5}{C}H_3(C\overset{1,3}{O}_2H)_2$ (70). Entsteht durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat aus Mesitylensulfamid oder Sulfaminmesitylensäure (81, 70) und zwar sowohl aus der Ortho- wie aus der Parasulfaminmesitylensäure.

Darstellung. 25 Grm. einer Sulfaminmesitylensäure löst man unter Zusatz der nöthigen Menge kohlensauren Kaliums in 1 Liter Wasser, fügt allmählich eine warme Lösung von 50 Grm. übermangansaurem Kalium in 2 Liter Wasser hinzu, erwärmt etwa 12 Stunden lang auf 50—60° und schliesslich bis zum Verschwinden der rothen Farbe auf 100°. Das Filtrat wird anf $1\frac{1}{2}$ Liter eingedampft und mit Salzsäure schwach angesäuert, worauf in der Kälte die Hauptmenge der unangegriffenen Sulfaminmesitylensäure herauskrystallisirt. Den Rest derselben entfernt man durch Ausschütteln mit Aether. Die Flüssigkeit dampft man soweit ein, dass sie beim Erkalten zu einem halbflüssigen Krystallbrei gesteht. Dieser wird mit seinem gleichen Volumen starker Salzsäure zusammengerieben und nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das saure Kaliumsalz der Sulfaminuvitinsäure wird hierbei zum grössten Theil zersetzt, und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die freie (Anhydro-) Säure. Aus der mit Aether ausgeschüttelten sauren Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdampfen zuerst in Tafeln saures sulfouvitinsaures Kalium, dann als weiche, langfasrig krystallisirte Masse saures sulfamintrimesinsaures Kalium ab.

Die Sulfaminuvitinsäure ist im freien Zustande nicht beständig; die aus ihren Salzen abgeschiedene Säure ist die Anhydrosäure, $C_9H_7NSO_5$. Diese krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, durchsichtigen Prismen. Schmp. 270 bis 272°. In ungefähr 20 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich, äusserst leicht in Alkohol und Aether, nur sehr wenig in Chloroform. Wird durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Salzsäure in Ammoniak und Sulfouvitinsäure gespalten (70). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° entsteht Uvitinsäure (81). Selbst 50 proc. Natronlauge greift beim Kochen kaum an (70). In der Kalischmelze entsteht o-p-Oxyuvitinsäure.

Salze (70). Das Ammoniaksalz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als leicht lösliche, wawellitartig krystallisirte Masse zurück. — $C_9H_7NSO_6K_2$. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen Nadeln bestehenden, weichfasrigen Masse. — $C_9H_8NSO_6K$. Rechtwinklige, lange Blätter oder feinere Nadeln. — $C_9H_7NSO_6Ba$ (70), $+ 3H_2O$ (81). Namentlich in der Kälte ziemlich schwer löslich. Scheidet sich beim Erkalten als krümelige, nicht deutlich krystallinische Masse aus. Wird aus der mässig concentrirten Lösung des normalen Kaliumsalzes durch Chlorbarium erst allmählich in grösseren, rundlichen, durchscheinenden Körnern ohne deutlich krystallinische Struktur gefällt.

Oxyuvitinsäuren, $C_6H_2(OH)CH_3(CO_2H)_2$, sind zuerst in geringer Menge von Boettinger durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Amidouvitinsäuren gewonnen worden (97, 98). Die Diortho-Oxyuvitinsäure entsteht durch anhaltende Kalischmelzung aus Mesitol oder o-Oxymesitylensäure (74, 70), die Ortho-Para-Oxyuvitinsänre beim gelinden Schmelzen der Sulfaminuvitinsäure oder Sulfouvitinsäure mit Kaliumhydroxyd (70, 81).

Eine nachträgliche Angabe über den Schmelzpunkt von Boettinger's »α-Oxyuvitinsäure« lässt diese als die Orthoparasäure erscheinen (99).

Diortho-Oxyuvitinsäure, $C_6H_2(\overset{2}{O}H)\overset{5}{C}H_3(C\overset{1,3}{O}_2H)_2$ (74, vergl. 70). Kry-

stallisirt aus heissem Wasser in farblosen, meistens zu baumförmigen Gruppen verzweigten Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0·13 Thle., in Siedehitze 5·2 Thle. der Säure. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast garnicht in Chloroform, Ligroin und Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensiv kirschrothe Färbung. Die Säure schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung gegen 275°, erweicht aber unter theilweiser Zersetzung schon bei längerem Erhitzen auf 230° (74). Kann durch vorsichtiges Erhitzen ohne wesentliche Zersetzung sublimirt werden (70). Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° wird sie in Kohlensäure und Parakresol gespalten (70). Anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd führt sie in Oxytrimesinsäure über (74).

Salze. Das Natriumsalz krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung bei 0° in grossen, wasserhaltigen Tafeln, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliessen. — Das Bariumsalz scheidet sich beim Erkalten seiner sehr concentrirten Lösung als etwas warzige, fast kleisterartig gelatinöse Masse ab. — Das Cadmiumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmigen Gruppen kurzer Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dimethylester, $C_9H_6O_5(CH_3)_2$. Krystallisirt aus warmer, weingeistiger Lösung in langen Nadeln, die bei 79° schmelzen (74).

Orthopara-Oxyuvitinsäure, $C_6H_2(O\overset{4}{H})C\overset{5}{H}_3(C\overset{1,3}{O}_2H)_2$ (70, 81). Wird aus ihren verdünnten Salzlösungen durch Salzsäure als ein selbst in heissem Wasser sehr wenig lösliches, undeutlich krystallinisches Pulver ausgeschieden. Krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser nicht in Nadeln, sondern in mikroskopischen derben Krystallen von rhomboëderartigem Habitus, aus heissem Alkohol in sehr kleinen, kurzen Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, mässig leicht in Aether, fast unlöslich in Chloroform. Schnell erhitzt, schmilzt die Säure unter theilweiser Zersetzung bei etwa 290°, beginnt aber bei langsamem Erhitzen schon gegen 280° zu erweichen. Mit Vorsicht ist sie ohne wesentliche Zersetzung in derben, mikroskopischen Krystallen sublimirbar. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelroth. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° entsteht Orthokresol (70).

Salze (70), $C_9H_6O_5Ca + 2H_2O$. Die concentrirte Lösung des normalen Salzes erstarrt nach einiger Zeit zu einer zunächst aus feinen Nadeln bestehenden, weichen Krystallmasse, die sich nach dem Absaugen, feucht aufbewahrt, bald in grössere, derbe, wasserklare Krystalle mit $2H_2O$ verwandelt. An trockner Luft verwitternd. — Das saure Salz, $(C_9H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$, bildet warzenförmige Gruppen sehr kleiner Nadeln. In kaltem Wasser nur mässig leicht löslich. — Das basische Salz, $(C_9H_5O_5)_2Ca_3$, ist amorph, fast unlöslich. — $C_9H_6O_5Ba$. Scheidet sich beim Erkalten seiner ziemlich concentrirten Lösung in derselben eigenthümlichen Weise, wie das Salz der Diorthosäure, als warzig gelatinöse Masse ab.

Dimethylester, $C_9H_6O_5(CH_3)_2$. Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in sehr grossen, spiessigen Nadeln, die bei 128° schmelzen.

Diäthylester, $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. Krystallinisch erstarrendes Oel.

Aethylestersäure, $C_9H_7O_5\cdot C_2H_5 + H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich als eine aus feinen Nadeln bestehende, weiche Masse ab (70).

Trimesinsäure, $C_9H_3(\overset{1,3,5}{CO_2}H)_3$. Wird gewonnen durch Oxydation des Mesitylens, resp. der Mesitylensäure (6) oder Uvitinsäure (95), sowie des symmetrischen Triäthylbenzols (94), resp. der daraus erhaltenen Isophtalessigsäure (100), mittelst Chromsäuremischung, — aus den genannten Säuren zweckmässiger durch übermangansaures Kalium. Entsteht bei starkem Erhitzen von Hydromellithsäure oder Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure (101), bei

starkem Erhitzen der Mellithsäure mit Glycerin (102), beim Schmelzen der γ-Sulfoisophtalsäure (103), oder der Sulfometabrombenzoësäure (104) mit ameisensaurem Natrium.

Trimesinsäure bildet sich ferner durch Polymerisirung der Propargylsäure $CH:C\cdot CO_2H$, wenn diese bei Luftabschluss lange dem Sonnenlicht ausgesetzt wird (105). Trimesinsäure-Triäthylester wird auf synthetischem Wege erhalten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäure-Aethylester, vermuthlich indem zunächst Formylessigester, $CHO\cdot CH_2CO_2\cdot C_2H_5$, entsteht und 3 Mol. dieses Esters unter Austritt von 3 Mol. Wasser zusammentreten (106).

Aus der durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium entstehenden Oxytrimesinsäure wurde die Trimesinsäure gewonnen durch Behandlung jener Phenolsäure mit Phosphorpentachlorid, Zersetzung des so erhaltenen Chlorids durch Wasser und Behandeln der Chlortrimesinsäure mit Natriumamalgam (107).

Die Trimesinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich dicken, durchsichtigen, harten Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, nicht unbeträchtlich selbst in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Schmilzt erst über 300°, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur ohne Zersetzung (6). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in Kohlensäure und Benzol (11).

Salze, $C_9H_3O_6Na_3$ (11). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_9H_5O_6Na$ (11). Krystallisirt gut in glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer und selbst in heissem weniger leicht als die freie Säure löslich sind. — $C_9H_5O_6K$ (11). Glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$, (bei 150° getrocknet (6), $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet (101), $+ 2H_2O$ (bei 140° getrocknet (100). Glänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_9H_5O_6)_2Ba + 4H_2O$ (11). Wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — $(C_9H_3O_6)_2Ca_3 + H_2O$ (11), krystallisirt erst aus concentrirter Lösung in warzigen Aggregaten, die sich dann in kaltem Wasser nur schwer wieder lösen. — $(C_9H_3O_6)_2Zn_3 + 2H_2O$ (11). Derbe, durchsichtige Prismen, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht löslich. — $(C_9H_3O_6)_2Cu_3 + H_2O$ (11). Hellblauer, voluminöser Niederschlag. — $C_9H_3O_6Ag_3$ (6). Voluminöser Niederschlag. Sehr beständig.

Methylester, $C_9H_3O_6(CH_3)_3$ (106). Aus dem Silbersalz durch Methyljodid erhalten. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmp. 143°.

Aethylester, $C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure (11) und auf synthetischem Wege (106) dargestellt. Lange, seideglänzende Prismen. Schmp. 133° (107, 106).

Chlortrimesinsäure, $C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$ (107). Das Chlorid dieser Säure wird durch Behandlung der Oxytrimesinsäure mit Phosphorpentachlorid als ein gelbliches, über 360° siedendes Oel gewonnen. Die durch Erhitzen mit Wasser daraus entstehende Chlortrimesinsäure krystallisirt beim Erkalten in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln oder Täfelchen, die bei etwa 278° schmelzen und fast unzersetzt sublimirbar sind. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform. Eisenchlorid giebt eine gelbbraune Fällung.

Salze, $(C_9H_2ClO_6)_2Ba_3 + 7H_2O$. Ziemlich leicht löslich in kaltem, aber schwer in heissem Wasser. — Das Calciumsalz und die meisten andern normalen Salze sind ziemlich leicht löslich. — Von sauren Salzen sind diejenigen des Calciums, Bariums und Kupfers schwer löslich.

Sulfamintrimesinsäure, $C_6H_2\cdot SO_2NH_2\cdot(CO_2H)_3$ (70). Entsteht neben

Sulfaminuvitinsäure bei der Oxydation der Sulfaminmesitylensäuren mit übermangansaurem Kalium. (S. unter Sulfaminuvitinsäure).

Das saure Kaliumsalz, $C_6H_2 \cdot SO_2NH_2 \cdot (CO_2)_3H_2K + 2H_2O$, ist in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Seine warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, langfasrig krystallisirten Masse. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 210—220° entsteht saures trimesinsaures Kalium, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Oxytrimesinsäure.

Oxytrimesinsäure, $C_6H_2 \cdot OH \cdot (CO_2H)_3$. Wurde gewonnen durch anhaltendes Erhitzen von Phenolnatrium, resp. basisch salicylsaurem Natrium im Kohlensäurestrom auf schliesslich 360° (108, 107), und durch Schmelzen der Sulfamintrimesinsäure mit Kaliumhydroxyd (70). Krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in Warzen oder Krusten kleiner Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, beim Erkalten oder Verdunsten der verdünnten Lösung in sehr langen, feinen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Die letzteren Krystalle verlieren 1 Mol. Wasser schon über Schwefelsäure, das zweite entweicht erst bei 120°. Bei 10° löst sich die wasserfreie Säure in 210 Thln. Wasser (108, 70), in heissem Wasser ist sie viel leichter löslich. Leicht löslich auch in heissem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt die Säure in rein wässriger oder schwach salzsaurer Lösung eine ziemlich intensive, röthlich braune Färbung. Beim Erhitzen auf 240—250° giebt sie Kohlensäure ab und liefert α-Oxyisophtalsäure, Salicylsäure und Phenol. Sie schmilzt unter solcher Zersetzung erst oberhalb 270°.

Salze (108). Die normalen Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich oder schwer löslich. — $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, selbst in heissem Wasser fast unlöslich. — $(C_9H_3O_7)_2Ca_3 + 8H_2O$. Dem Bariumsalz ähnlich. Das bei 180° entwässerte Salz löst sich aber in kaltem Wasser ziemlich leicht auf, um sich nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, in grösseren, breiten, wasserhaltigen Nadeln wieder abzuscheiden. — $C_9H_3O_7Ag_3 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in kugeligen Aggregaten kleiner Nadeln krystallisirbar. — Saure Salze: $(C_9H_5O_7)_2Ba(+6H_2O?)$. Wird aus der kalt gesättigten Lösung der Säure durch Chlorbarium in kleinen Nadeln gefällt. Selbst in heissem Wasser schwer löslich. — $(C_9H_5O_7)_2Ca + 6H_2O$. Scheidet sich beim Erkalten einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung der Säure in langen Nadeln ab. Wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser.

Der Triäthylester, $C_6H_2 \cdot OH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (108), krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen. Schmp. 84°. Unter geringer Zersetzung destillirbar. Mit kalter alkoholischer Natronlauge entsteht die Natriumverbindung, $C_6H_2 \cdot ONa \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_3$, als voluminöser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich bald zu grossen, schiefwinkligen Prismen umformt. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser löst sie sich zu dem Natriumsalz der Diäthylestersäure.

Die Diäthylestersäure, $C_6H_2 \cdot OH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H + H_2O$ (108), wird aus ihrem Natriumsalz durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Sie krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, flachen Nadeln, die über Schwefelsäure oder bei 100° wasserfrei werden und dann erst bei 148° schmelzen. Ihr Natriumsalz bildet ziemlich leicht lösliche, haarfeine Nadeln.

Benzoylmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (109). Aus Mesitylen, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnenes Keton. Schmp. 29°. Siedet über 360°.

Mesitylenphtaloylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (110). Entsteht durch Einwirkung von Phtalsaureanhydrid aus Mesitylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Fast unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, besser aus Eisessig in kleinen, rhomboëderartigen Krystallen. Schmp. 212—212·5°.

Mesitylen-Orthobenzylbenzoesäure, $C_9H_2(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (111). Wird aus der vorigen Verbindung durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen.

Mesitylphtalid, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}{>}CO$ (111). Entsteht bei der Reduction der Mesitylenphtaloylsäure mittelst Zink und Salzsäure. Kurze, dicke Nadeln. Schmp. 163—164°. O. JACOBSEN.

Methylverbindungen.*)

Methylalkohol, Holzgeist, CH_3OH. Derselbe entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes (1), der Runkelrübenmelasse (2) und des ameisensauren Calciums (3). Er findet sich in den Produkten der wässrigen Destillation verschiedener Pflanzen (10) und bildet als Salicylsäureäther den Hauptbestandtheil des Gaultheriaöls.

Darstellung. Der Methylalkohol wird im Grossen aus den wässrigen Produkten, welche bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen, dem sogen. Holzessig, dargestellt. Derselbe wird zunächst mit Aetzkalk übersättigt, dann destillirt, aus dem übergehenden Alkohol durch Wasser die öligen Beimengungen gefällt, und derselbe dann mehrfach über Aetzkalk destillirt. Der so dargestellte Methylalkohol ist jedoch nicht rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Aldehyd, Methylacetal, Mono-Di-Trimethylamin, Essigsäuremethyläther, Allylalkohol, Aceton und Homologe desselben. Um ihn zu reinigen, wird er in Oxaläther (4), Benzoësäureäther (6) oder Ameisensäureäther (7) übergeführt, diese mit Wasser, Ammoniak (5) oder Alkalien zerlegt und der Alkohol durch Destilliren über Aetzkalk getrocknet. Zur Entfernung des Acetons aus dem

*) 1) DUMAS u. PELIGOT, Ann. 15, pag. 1. 2) VINCENT, Ber. 10, pag. 490. 3) LIEBEN u. PATERNÓ, Ann. 167, pag. 293. 4) WÖHLER, Ann. 81, pag. 376. 5) KRÄMER u. GRODZKI, Ber. 7, pag. 1494. 6) CARIUS, Ann. 110, pag. 210. 7) KRÄMER u. GRODZKI, Ber. 9, pag. 1928. 8) REGNAULT u. VILLEJEAN, Ber. 17 (R.), pag. 415. 9) Ber. 19 (R.), pag. 721. 10) MAQUENNE, Ber. 19 (R.), pag. 32; GUTZEIT, Ann. 240, pag. 243. 11) SCHIFF, Ann. 220, pag. 100. 12) KONOWALOW, POGG. Ann. (2) 14, pag. 40. 13) SCHIFF, Ann. 223, pag. 69. 14) DUPRÉ, Jahresber. 1872, pag. 55; DUCLAUX, Ann. chim. (5) 13, pag. 87. 15) JAHN, Ber. 13, pag. 983. 16) LEBEL u. GREENE, Jahresber. 1878, pag. 388. 17) FRÖHLICH, Ann. 202, pag. 295. 18) DE FORCRAND, Ber. 19 (R.), pag. 485, 672, 673. 19) KANE, Ann. 19, pag. 168. 20) WILLIAMS, Jahresber. 1876, pag. 332. 21) KLEPL, Journ. pr. Chem. 25, pag. 526; DE FORCRAND, Ber. 19 (R.), pag. 236. 22) ERLENMEYER u. KRIECHBAUMER, Ber. 7, pag. 699. 23) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 70. 24) BEILSTEIN, Handb. (2) 1, pag. 293. 25) BERTHELOT, Ann. chim. (5) 23, pag. 185. 26) FRIEDEL, Ber. 8, pag. 1193. 27) Ders., Ber. 10, pag. 492. 28) REGNAULT, Ann. 34, pag. 29. 29) SANDMEYER, Ber. 19, pag. 859. 30) STRECKER, Ann. 91, pag. 82. 31) BERTONI, Ber. 16, pag. 786. 32) DUMAS u. PELIGOT, Ann. 15, pag. 26; LEA, Jahresber. 1862, pag. 387. 33) CARIUS, Ann. 110, pag. 209; 111, pag. 96. 34) DUMAS u. PELIGOT, Ann. 15, pag. 40. 35) CLAESSON, Journ. pr. Chem. 19, pag. 240 u. ff. 36) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 552. 37) BEHREND, Journ. pr. Chem. 15, pag. 32. 38) KANE, Ann. 20, pag. 190. 39) CLAESSON u. LUNDWALL, Ber. 13, pag. 1699. 40) SCHIFF, Ann. 103, pag. 164. 41) Ders., Ann. 102, pag. 334—337. 42) KOWALEWSKY, Ann. 119, pag. 303. 43) WEGER, Ann. 221, pag. 89. 44) CRAFTS, Jahresber. 1870, pag. 503—6. 45) EBELMEN u. BOUQUET, Ann. 60, pag. 251; SCHIFF, Ann. Suppl. 5, pag. 154. 46) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chim. (4) 9, pag. 5; Ann. 136, pag. 209. 47) COUNCLER, Ber. 13, pag. 1698. 48) ROESE, Ann. 205, pag. 228—231. 49) SCHREINER, Journ. pr. Chem. 22, pag. 357. 50) RICHE u. BARDY, Ber. 8, pag. 697. 51) KRELL, Ber. 6, pag. 1310; KRÄMER u. GRODZKI, Ber. 7, pag. 1492; 9, pag. 1928. 52) KRÄMER, Ber. 13, pag. 1002. 53) GÖTTIG, Ber. 21, pag. 561. 54) Ders., Ber. 21, pag. 1832. 55) MESSINGER, Ber. 21, pag. 3366. 56) DE PONCY, Ber. 18 (R.), pag. 56; HEHNER, Ber. 20 (R.), pag. 150. 57) CLARKE, Ber. 11, pag. 1505—6. 58) SALOMON, Journ. pr. Chem. 8, pag. 117. 59) CAHOURS, BERZ. Jahresber. 27, pag. 548; BEREND, Ann. 128, pag. 333.

Methylalkohol leitet man Chlor (9) in denselben und trennt das dabei entstehende, bei 119—120° siedende Mono- und Dichloraceton durch fractionirte Destillation von dem Alkohol. Ein ganz reiner Methylalkohol (8) entsteht durch Auflösen von 1 Thl. Jod. in 10 Thln. Alkohol, Zusatz von Natronlauge bis zur Entfärbung und vorsichtiges Abdestilliren.

Methylalkohol ist eine dünne Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Siedet (11) bei 64·8° unter 763 Millim. Druck. Spec. Gew. (11) = 0·7476 bei 64·8°/4°; 0·810 bei 15°. Dampfspannung (12) 72·4 Millim. bei 15°; 153·4 bei 29·3; 292·4 bei 43·0°; 470·3 bei 53·9°; 756·6 bei 65·4°. Capillaritätsconstante (13) beim Siedepunkte $a^2 = 5{\cdot}107$. Der Methylalkohol ist in vieler Beziehung dem Aethylalkohol ähnlich. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme. Wirkt innerlich eingenommen berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Er löst Fette, Oele, Harze etc. Wird er mit Wasser gemischt, so tritt unter Wärmeentwicklung Contraction ein. Die specifischen Gewichte, Siedepunkte, specifische Wärme des wässrigen Methylalkohols sind von DUPRÉ (14) und DUCLAUX (14) ermittelt. Der Alkohol wird leicht zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydirt. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub (15) entsteht fast glatt (neben wenig Methan) Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Methylalkohol (16) entstehen wesentlich gasförmige Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, neben wenig Hexamethylbenzol. Durch Einwirkung von Kalium, Natrium und Thallium auf den Alkohol entstehen Alkoholate. Die Natriumverbindung (17) hat die Formel $CH_3ONa + 2CH_3OH$. Sie wird bei 170° alkoholfrei. Methylakohol (53) verschiedener Concentration vereinigt sich mit Aetznatron zu verschieden zusammengesetzten, krystallinischen Verbindungen. Bei Anwendung wasserfreien Alkohols entsteht die Verbindung $5NaOH + 6CH_4O$. Mit Aetzkali entsteht die Verbindung $3KOH + 5CH_4O$. Grosse, bei 110° schmelzende Tafeln (54). Der Methylalkohol liefert mit Basen und Salzen Additionsprodukte. Chlorcalciumverbindung (19), $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$. Sechsseitige Tafeln, welche durch Wasser gespalten werden. Barytverbindung (18), $3BaO \cdot 4CH_3OH$, perlmutterglänzende Blättchen. — $BaO \cdot 2CH_3OH + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Pentachlorantimonverbindung (20), $SbCl_5 \cdot CH_3OH$. Bei 81° schmelzende Blätter. Kupfersulfatverbindung (21), $CuSO_4 \cdot 2CH_3OH$. Blaugrünes Krystallpulver.

Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols (50, 56). Zum Nachweis und zur Bestimmung des Methylalkohols im Aethylalkohol benützt man das Verhalten des Methylanilins, bei der Oxydation einen rothvioletten Farbstoff zu liefern. Man behandelt den fraglichen Alkohol mit Jod und amorphem Phosphor, erhitzt das gebildete Jodid mit Anilin, scheidet das Methylanilin durch Alkali ab, und führt es durch ein Gemisch von Chlornatrium, Kupfernitrat und Quarzsand in Methylviolett über. Das Produkt wird in Alkohol gelöst, und der Gehalt an Methylalkohol durch Vergleichung mit Farbstofflösung von bekanntem Gehalt oder durch vergleichende Färbeversuche bestimmt.

Zur Prüfung des käuflichen Methylalkohols (51) wird ebenfalls das Jodid dargestellt und aus der Menge desselben der Alkoholgehalt berechnet. Um die Menge des Acetons (52) im Holzgeist zu bestimmen, behandelt man denselben mit Jod und Aetznatron und berechnet nach der Menge des gefundenen Jodoforms den Acetongehalt. Auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform durch Jod und Alkalien beruht auch eine titrimetrische Bestimmung des Acetons (55).

Methyläther, CH_3OCH_3, entsteht beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure.

Zur Darstellung (22) erhitzt man 1·3 Thle. Methylalkohol mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat auf 140°, befreit das entweichende Gas durch Natronlauge von schwefliger Säure und leitet es dann in concentrirte Schwefelsäure, welche ihr 600faches Vol. absorbirt. Durch Eintropfen der schwefelsauren Lösung in den gleichen Gewichtstheil schwach erwärmtes Wasser wird der Aether rein erhalten.

Farbloses Gas, welches bei —23·6 siedet (23). Absolute Siedetemperatur (24) 129·6°. Spec. Gew. = 1·617. Verbrennungswärme (25) (1 Mol.) bei constantem Druck = 344·2 Cal., daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = 56·8 Cal. 37 Vol. Aether sind bei 18° in 1 Vol. Wasser löslich. Er vereinigt sich mit Salzsäure (26) zu einer leicht zersetzbaren Verbindung. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsprodukte.

Chlormethyläther (27), CH_3OCH_2Cl, siedet unter 759 Millim. Druck bei 59·5. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure, Methylalkohol und Trioxymethylen; mit Ammoniak in Hexamethylenamin.

Dichlormethyläther (28), CH_3OCHCl_2, siedet bei 105°. Spec. Gew. = 1·315 bei 20°.

Tetrachlormethyläther (28), $(CHCl_2)_2O$, siedet bei 130°. Spec. Gew. = 1·606 bei 20°.

Perchlormethyläther (28), CCl_3OCCl_3, siedet bei 100°, Spec. Gew. = 1·597. Die Dampfdichte entspricht der halben Molekularformel. Zerfällt wahrscheinlich in Chlorkohlenoxyd und Vierfachchlorkohlenstoff:

$$C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2.$$

Methyläther der anorganischen Säuren.

Methylhypochlorit (29), CH_3OCl, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 3 Thln. Methylalkohol und 4 Thln. Natronhydrat. Siedet unter 726 Millim. Druck bei 12°. Explodirt entzündet sehr heftig.

Salpetrigsaures Methyl, Methylnitrit, CH_3ONO, entsteht durch Behandlung von Methylalkohol mit Salpetersäure (30) unter Zusatz von Kupfer oder arseniger Säure. Wird am besten durch Einwirkung von Methylalkohol auf Amylnitrit (31) dargestellt. Gas, welches in einer Kältemischung flüssig wird und bei —12° siedet. Spec. Gew. = 0·991 bei + 15° (flüssig).

Salpetersaures Methyl, Methylnitrat (32), CH_3ONO_2, entsteht durch Destillation von Methylalkohol und Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff. Siedet bei 66°. Spec. Gew. = 1·182 bei 20°. Explosiv.

Schwefligsaures Dimethyl (33), $SO(OCH_3)_2$, wird durch Einwirkung von Methylalkohol auf Thionylchlorid, $SOCl_2$, dargestellt. Oelige, bei 121·5° siedende Flüssigkeit, welche schon an feuchter Luft unter Bildung von Methylalkohol und schwefliger Säure zersetzt wird. Spec. Gew. 1·0456 bei 16·2°/4°.

Methylschwefelsäure (34, 35), CH_3OSO_2OH. Dieselbe entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Schwefelsäurechlorid, $SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$.

Zur Darstellung lässt man 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thle. Schwefelsäure einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit kohlensaurem Barium und zerlegt das methylschwefelsaure Barium genau mit verdünnter Schwefelsäure.

Oel, welches bei —30° noch nicht erstarrt. In Wasser und wasserfreiem Aether sehr leicht löslich, weniger in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Schwefelsäure und schwefelsaures Dimethyl. Die Salze (36, 38, 57) sind beständiger.

Kaliumsalz, $CH_3SO_4K + \frac{1}{2}H_2O$, bildet zerfliessliche Tafeln.

Bariumsalz, $(CH_3SO_4)_2Ba + 2H_2O$. Monokline Tafeln, welche leicht verwittern.

Calciumsalz, $(CH_3SO_4)_2Ca$. Zerfliessliche Octaëder..

Bleisalz, $(CH_3SO_4)_2Pb + H_2O$. Zerfliessliche Prismen.

Chlorid (37), CH_3SO_3Cl. Durch Einwirkung von 1 Mol. Methylalkohol auf 1 Mol. Schwefelsäuredichlorid, SO_2Cl_2, dargestellt, ist ein heftig riechendes, nicht unzersetzt siedendes Oel.

Schwefelsäuredimethyläther (35), $SO_2\begin{matrix}<OCH_3\\ <OCH_3\end{matrix}$. Derselbe entsteht bei der Destillation von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und bei der Destillation von wasserfreier Methylschwefelsäure, am besten im Vacuum (39). Flüssigkeit, welche bei 188° siedet. Spec. Gew. = 1·324 bei 22°. Liefert mit überschüssigem, ätherischem Ammoniak methylschwefelsaures Methylamin (39).

Methylphosphorige Säure (40), $P\begin{matrix}<OCH_3\\ <(OH)_2\end{matrix}$. Durch Eintröpfeln von Phosphortrichlorid in Methylalkohol dargestellt, ist ein zerfliesslicher Syrup. Salze sind meist amorph. Durch Einwirkung von Methylalkohol auf Phosphortrichlorid-Platinchlorür entsteht die in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, $(CH_3)_3PO_3 \cdot Pt \cdot Cl_2$.

Methylphosphorsäure (41), $PO\begin{matrix}<OCH_3\\ <(OH)_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Methylalkohol auf Phosphorpentachlorid.

Bariumsalz, $CH_3PO_4Ba + H_2O$, und Calciumsalz, $CH_3PO_4Ca + 2H_2O$, bilden glänzende Blättchen.

Dimethylphosphorsäure (41), $PO\begin{matrix}<(OCH_3)_2\\ <OH\end{matrix}$, entsteht beim Eintragen von Phosphoroxychlorid in Methylalkohol. Stark saurer Syrup. Calciumsalz, $[(CH_3)_2PO_4]_2Ca$, bildet in Wasser leicht lösliche Drusen.

Phosphorsäuretrimethyläther (43), $PO(OCH_3)_3$, aus phosphorsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt, siedet bei 197·2° (corr.). Spec. Gew. = 1·2378 bei 0°. Ausdehnung: $v_t = 1 + 0{\cdot}0_2 10516 \cdot t - 0{\cdot}0_5 19105 \cdot t^2 - 0{\cdot}0_7 13351 \cdot t^3$.

Dimethyldithiophosphorsäure (42), $PH \cdot O_2S_2(CH_3)_2$, und Dithiophosphorsäuretrimethyläther (42), $PO_2S_2(CH_3)_3$, entstehen durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Phosphorpentasulfid.

Arsenigsäuretrimethyläther (44), $AsO_3(CH_3)_3$, durch Einwirkung von Natriummethylat auf Arsentrichlorid oder von Jodmethyl auf arsenigsaures Silber dargestellt, ist eine unzersetzt bei 128—129° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·428 bei 9·6°/4°.

Arseniksäuretrimethyläther (44), $AsO_4(CH_3)_3$, entsteht aus Jodmethyl und arseniksaurem Silber. Siedet bei 213—215°. Spec. Gew. = 1·559 bei 14·5°.

Borsäuretrimethyläther (45), $BO_3(CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Bortrichlorid, BCl_3, auf absoluten Methylalkohol und ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 65° siedet. Spec. Gew. = 0·940 bei 0°. Zerfällt mit Wasser in seine Componenten.

Orthokieselsäuremethyläther (46), $Si(OCH_3)_4$, entsteht neben Hexamethyldisilicat bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Silicumtetrachlorid. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 120—122° siedet. Spec. Gew. = 1·0589 bei 0°. Durch Erhitzen mit Siliciumtetrachlorid entstehen die Chlorhydrine:

$$Si\begin{matrix}<(OCH_3)_3\\ <Cl\end{matrix}, \quad Si\begin{matrix}<(OCH_3)_2\\ <Cl_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad Si\begin{matrix}<OCH_3\\ <Cl_3\end{matrix}.$$

Dikieselsäurehexamethyläther (46), $Si_2O(OCH_3)_6$, ist eine bei 201 bis 202·5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·1442 bei 0°.

Methylkohlensäure, $CO\begin{matrix}<OCH_3\\ <OH\end{matrix}$, ist für sich nicht beständig, jedoch in Form eines Bariumsalzes bekannt.

Kohlensäuredimethyläther, $CO\begin{matrix}<OCH_3\\ <OCH_3\end{matrix}$, wird durch Kochen von

Chlorkohlensäuremethyläther (47) mit Bleioxyd dargestellt. Siedet bei 90·6 (corr.) (48) bei 91° (49) unter 732 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·065 bei 17°, 1·069 bei 22°. Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen (48), welche bei + 0·5° schmelzen. Ziemlich beträchtlich in Wasser löslich und daraus durch Chlorcalcium fällbar. Durch Einwirkung von Chlor entsteht bei 78—79° schmelzender Perchlormethyläther (47), $CO_3(CCl_3)_2$.

Chlorkohlensäuremethyläther (48), $ClCOOCH_3$, durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methylalkohol dargestellt, siedet bei 71·4° (corr.). Spec. Gew. = 1·236 bei 15°. Wird leicht durch Wasser zersetzt.

Methylxanthogensäure (57, 58), $CS\begin{matrix}<OCH_3\\ <SH\end{matrix}$. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von methylalkoholischem Kalium auf Schwefelkohlenstoff. Spec. Gew. = 1·7002 und 1·6745 bei 15·2°. Liefert mit Jodmethyl den bei 167—168° siedenden Methyläther, $CS\begin{matrix}OCH_3\\ SCH_3\end{matrix}$.

Trithiocarbonsäuremethyläther (59), $CS_3(CH_3)_2$. Durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Calcium mit trithiocarbonsaurem Kalium, K_2CS_3, dargestellt, ist ein gelbes, durchdringend riechendes Oel, welches bei 204—205° siedet. Spec. Gew. = 1·159 bei 18°. Bildet ein krystallinisches Bromid, $CS_3(CH_3)_2Br_2$.

Carbaminsäuremethyläther und Thiocarbaminsäureäther. Siehe Artikel »Harnstoff«, Bd. V, pag. 98.

Methan, Sumpfgas, Methylwasserstoff,*) CH_4. Dasselbe findet sich als Exhalation an der Erdoberfläche, besonders in der Umgebung des kaspischen

*) 1) BUNSEN, Gas. Method., pag. 157. 2) RUGE, Jahresber. 1862, pag. 528. 3) REISET, Jahresber. 1863, pag. 638. 4) BRODIE, Ann. 169, pag. 270. 5) BERTHELOT, Jahresber. 1856, pag. 421. 6) JAHN, Ber. 13, pag. 127. 7) BERTHELOT, Jahresber. 1857, pag. 267. 8) DUMAS, Ann. 33, pag. 181—88. 9) BUNSEN, Gas. Methoden, pag. 158. 10) SCHORLEMMER, Chem. N. 29, pag. 7. 11) GLADSTONE u. TRIBE, Ber. 17 (R.), pag. 520. 12) BERTHELOT, Ber. 14, pag. 1555; THOMSEN, Ber. 13, pag. 1323. 13) BERTHELOT, Ann. 123, pag. 207. 14) DUMAS u. PELIGOT, Ann. 15, pag. 17 u. ff. 15) GROVES, Ann. 174, pag. 378. 16) VINCENT, Ber. 12, pag. 392. 17) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 70. 18) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 12, pag. 381. 19) REGNAULT, Ann. 33, pag. 332. 20) KOLBE, Ann. 45, pag. 41; 54, pag. 146. 21) HOFMANN, Ann. 115, pag. 264. 22) FRIEDEL u. SILVA, Jahresber. 1872, pag. 299. 23) GEUTHER, Ann. 107, pag. 212. 24) THORPE, Chem. Soc. 37, pag. 195—203. 25) SCHIFF, Ann. 220, pag. 95. 26) Ders., Ann. 223, pag. 72. 27) PAWLEWSKY, Ber. 16, pag. 2633. 28) THOMSEN, Ber. 15, pag. 3000. 28a) REGNAULT u. VILLEJEAN, Ber. 18 (R.), pag. 387. 29) GOLDSCHMIDT, Ber. 14, pag. 928. 30) SCHÜTZENBERGER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 631; ARMSTRONG, Journ. pr. Chem. 1, pag. 244. 31) GUSTAVSON, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 615. 32) KOLBE, Ann. 54, pag. 146. 33) DE FORCRAND, Ber. 16, pag. 565. 34) HAMILTON, Ber. 14, pag. 674. 35) GUSTAVSON, Ber. 14, pag. 1709. 36) Ders., Ann. 172, pag. 173. 37) SCHAFFER, Ber. 4, pag. 366. 38) BOLAS u. GROVE, Ann. 156, pag. 60. 39) HABERMANN, Ann. 167, pag. 174. 40) WAHL, Ber. 11, pag. 2239. 41) PATERNÒ, Jahresber. 1871, pag. 259. 42) HOFF, Ber. 10, pag. 678. 43) SAKURAI, Ber. 18 (R.), pag. 266. 44) HENRY, Ber. 18 (R.), pag. 536. 45) PRIBRAM u. HANDL, Wien. Monatsh. 2, pag. 644. 46) FORCRAND, Jahresber. 1880, pag. 472. 47) MEYER u. STÜBER, Ber. 5, pag. 39; MEYER, Ann. 171, pag. 32. 48) KOLBE, Journ. pr. Chem. 5, pag. 427. 49) PREIBISCH, Journ. pr. Chem. 8, pag. 310. 50) MEYER u. LOCHER, Ann. 180, pag. 164. 51) TSCHERNIAK, Ann. 180, pag. 166. 52) MEYER u. CONSTAM, Ann. 214, pag. 328—236. 53) LECCO, Ber. 9, pag. 705; KIMICH, Ber. 10, pag. 140. 54) VILLIERS, Bull. 41, pag. 282. 55) SCHISCHKOFF, Ann. 119, pag. 247. 56) TSCHERNIAK, Ber. 8, pag. 608. 57) LOSANITSCH, Ber. 17, pag. 848. 58) STENHOUSE, Ann. 66, pag. 241. 59) KEKULÉ, Ann. 101, pag. 212. 60) Ders., Ann. 106, pag. 144. 61) MILLS, Ann. 160, pag. 177. 62) RASCHIG,

Meeres bei Baku und auf der Halbinsel Apsscheron, ferner an mehreren Orten Nord-Amerika's (Pittsburg) und Italiens. Die aus sogenannten Schlammvulkanen ausströmenden Gase bestehen theilweise aus reinem Sumpfgas (1), z. B. bei Boulganak in der Krim, theils sind sie gemischt mit Kohlensäure und Stickstoff. Mit denselben Gasen gemengt kommt es in dem Schlamme von Teichen und Sümpfen (Sumpfgas) vor, entstanden durch Fäulniss von organischen Resten unter Wasser. Dieselbe Zusammensetzung besitzt das Grubengas in den Steinkohlengruben. Es findet sich ferner in den Darmgasen von Menschen (2), in den Respirationsgasen (3) von Kälbern und Schafen und im Steinsalz. Das Knistersalz von Wieliczka entwickelt nach BUNSEN beim Auflösen in Wasser fast reines Methan.

Das Methan entsteht unter dem Einflusse des elektrischen Funkens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (4):

$$CO + 6H = CH_4 + H_2O,$$

beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer (5):

$$2H_2S + CS_2 + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S,$$

beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Jodphosphonium (6), beim Erhitzen von Chloroform oder Chlorkohlenstoff mit Kupfer, Jodkalium und Wasser (7) im Rohr oder beim Durchleiten derselben mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr (7), bei der Reduction von Halogensubstitutionsprodukten des Sumpfgases, beim Glühen von essigsauren Salzen (8) mit Aetzkalk oder Aetzbaryt. Gemengt mit anderen Gasen entsteht es bei der Destillation von Steinkohlen, Holz etc.

$$(CH_3COO)_2Ba + Ba{}^{OH}_{OH} = 2CH_4 + 2CO_3Ba.$$

Chemisch reines Methan entsteht durch Zersetzung von Zinkmethyl oder von anderen Methylenmetallverbindungen mit Wasser.

$$(CH_3)_2Zn + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Zur Darstellung (9, 10) von Methan wird essigsaures Natrium oder Kalium mit entwässerter Soda und Aetzkalk oder Baryt geglüht, oder man zersetzt Jodmethyl mittelst eines Zinkkupferelementes (11).

Methan ist ein farb- und geruchloses Gas. Spec. Gew. = 0·559. Kritischer Punkt (78) unter 54·9 Atm. Druck — 81·8. Siedet unter 770 Millim. Druck bei —164°, erstarrt unter 80 Millim. Druck bei —185·8°. Absorptionscoëfficient (9) in kaltem Wasser ist ungefähr 0·05, in kaltem Alkohol 0·5. Es brennt mit blasser und schwach leuchtender Flamme, die Leuchtkraft wurde von WRIGHT (74) bestimmt. Verbrennungswärme (12) = 213·5 Cal. Mit Luft gemengt bildet das Methan ein explosives Gas. Die Explosivität hört auf, wenn 1 Vol. Methan 16 Vol. Luft beigemischt sind.

Sehr beständige Verbindung. Beim Erhitzen in einem glühenden Rohr wird nur ein kleiner Theil in Naphtalin übergeführt. Durch den Funken eines

Ber. 18, pag. 3326. 63) KRAUSHAAR in KOLBE's Chem. Lab. v. Marburg, pag. 57. 64) COSSA, Ber. 5, pag. 730. 65) TSCHERNIAK, Ann. 180, pag. 228. 66) KACHLER u. SPITZER, Monatsh. 4, pag. 558; Ber. 16, pag. 1312. 67) LOSANITSCH, Ber. 16, pag. 51. 68) Ders., Ber. 15, pag. 471. 69) Ders., Ber. 16, pag. 2731. 70) GROVES u. BOLAS, Ann. 155, pag. 253. 71) MEYER u. TSCHERNIAK, Ann. 180, pag. 122. 72) HÖLAND, Ann. 140, pag. 234. 73) DE FORCRAND u. VILLARD, Ber. 21 (R.), pag. 472. 74) WRIGHT, Ber. 18 (R.), pag. 265. 75) DEMARÇAY, QUANTIN, Ber. 20 (R.), pag. 96. 76) PIERRE, Ann. 56, pag. 146; MERRIL, Journ. pr. Chem. 18, pag. 293. 77) PIERRE, Ann. 56, pag. 147; BARDY u. BORDET, Ann. chim. (5) 16, pag. 569. 78) OLSZEWSKY, Jahresber. 1885, pag. 144.

kräftigen Inductionsapparates wird ein Theil in Kohle und Wasserstoff zerlegt, jedoch entstehen gleichzeitig andere Kohlenwasserstoffe, z. B. Acetylen (13). Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im zerstreuten Tageslicht entstehen gechlorte Methane. Ein Gemenge beider Gase, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, explodirt.

Halogenderivate des Methans.

Chlormethan, Methylchlorid, CH_3Cl, entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Methylalkohol (14) mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Chlornatrium; durch Einleiten von Salzsäure (15) in die kochende Lösung von 1 Thl. Chlorzink und 2 Thln. Methylalkohol und durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat auf 326° (16). Methylchlorid wird auch, neben höher chlorirten Körpern, durch Einwirkung von Chlor auf Methan gebildet. Farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, welches bei —23·73 siedet (17). Spec. Gew. (18) = 0·99145 bei —23·7°, 0·95231 bei 0°; 0·92830 bei 13·4; 0·91969 bei 17·9°. 1 Vol. Wasser löst 4 Vol.; 1 Vol. absoluter Alkohol 35 Vol.; 1 Vol. Eisessig 40 Vol. Methylchlorid. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Wird durch Chlor im Sonnenlichte in Di-, Tri- und Tetrachlormethan übergeführt. Es bildet ein Hydrat, dessen Spannungen von VILLARD (73) bestimmt sind.

Dichlormethan, CH_2Cl_2. (Bd. I, pag. 194.)

Trichlormethan, Chloroform, $CHCl_3$. (Bd. III, pag. 1.)

Tetrachlormethan, Chlorkohlenstoff, CCl_4. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan (8), seine Halogenderivate (19) und auf Schwefelkohlenstoff (20, 21). Wird durch Erhitzen von Chloroform mit Chlorjod (22) auf 165° gebildet.

Zur Darstellung (21, 23) wird am besten Schwefelkohlenstoff mit Antimonpentachlorid versetzt, in die siedende Mischung Chlor eingeleitet, und das unterhalb 100° Uebergehende für sich aufgefangen.

Gewürzhaft riechende Flüssigkeit, welche unter 753·7 Millim. Druck bei 75.6—75·7° siedet. Spec. Gew. = 1·63195 bei 0°/4° (24); = 1·6084 bei 9·5°/4° (25); 1·4802 bei 75·6°/6° (25). Kritische Temperatur (27) 285·3. Capillaritätsconstante (26) beim Siedepunkt: $a^2 = 2·756$. Bildungswärme (28) = 21·030 Cal. als Dampf, = 28·32 Cal. als Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bewirkt Anästhesie, ist jedoch äusserst gefährlich (28a). Wird durch Reductionsmittel in Chloroform, resp. Methylenchlorid übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr oder mit viel Wasser (29) auf 250° entsteht Kohlensäure; Schwefelsäureanhydrid (30) bildet Chlorkohlenoxyd und Pyroschwefelsäurechlorid. Verschiedene andere anorganische Säuren und Metalloxyde werden in der Hitze ebenfalls in Chloride übergeführt (75). Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entstehen Chlorkohlenoxyd, Kohlensäure und Phosphoroxychlorid. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zersetzt es sich in Perchloräthylen, C_2Cl_4 und Perchloräthan, C_2Cl_6. Mit Schwefelwasserstoff und Wasser entsteht die in Octaëdern krystallisirende Verbindung (33) $CCl_4 \cdot 2H_2S + 23H_2O$.

Brommethan, Methylbromid (76), CH_3Br, entsteht aus Methylalkohol, Brom und amorphem Phosphor. Siedet unter 757·6 Millim. Druck bei 4·5°. Spec. Gew. = 1·732 bei 0°. Bildet ein krystallinisches Hydrat.

Dibrommethan, CH_2Br_2. (Bd. I, pag. 194.)

Tribrommethan, Bromoform, $CHBr_3$. (Bd. III, pag. 3.)

Tetrabrommethan, Bromkohlenstoff, CBr_4. Dasselbe findet sich im Brom, welches aus Seepflanzen (34) bereitet wird. Es entsteht durch Erhitzen

von Bromoform oder Brompikrin mit Antimonpentabromid, durch Einwirkung von Brom auf Bromoform (39) bei Gegenwart von Kalilauge im Sonnenlicht, durch Behandlung von Tetrachlormethan mit Aluminiumbromid (35) oder Tetrajodmethan (36) mit Brom, bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol (37) und endlich durch Einwirkung von Brom und Jod auf Schwefelkohlenstoff (38) (Darstellungsmethode).

Krystallisirt in Tafeln, welche bei 92·5° schmelzen. Siedet fast unzersetzt bei 189·5°. Verhält sich dem Tetrachlormethan ähnlich. Beim Erhitzen auf 350° entsteht zuerst Brom und Perbromäthylen, C_2Br_4, dann Hexabrombenzol (40).

Chlorbrommethan (44), CH_2ClBr, siedet bei 68—69° unter 765 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·9967 bei 19°.

Chlordibrommethan, $CHClBr_2$. (Bd. III, pag. 3.)

Dichlorbrommethan, $CHCl_2Br$. (Bd. III, pag. 3.)

Trichlorbrommethan (24), CCl_3Br. Durch Einwirkung von Brom auf Chloroform (41) oder trichloressigsaures Kalium (42) dargestellt, siedet bei 104·3° resp. 104·7 (corr.). Spec. Gew. = 2·058 bei 0°, 2·017 bei 19·5°.

Jodmethan, Methyljodid (14, 77), CH_3J, entsteht aus Methylalkohol, Jod und Phosphor. Siedet (45) unter 737 Millim. Druck bei 41·5°. Spec. Gew. = 2·1803 bei 0°, 2·2677 bei 15°. 1 Vol. ist in 125 Vol. Wasser von 15° löslich. Bildet das Hydrat $(CH_3J)_2 + H_2O$ (46) und die Verbindung $CH_3J \cdot 2H_2S + 23H_2O$ (33).

Dijodmethan, CH_2J_2. (Bd. I, pag. 194.)

Trijodmethan, Jodoform, CHJ_3. (Bd. III, pag. 3.)

Tetrajodmethan, Jodkohlenstoff (36), CJ_4, aus Tetrachlormethan und Aluminiumjodid dargestellt, krystallisirt in dunkelrothen, regulären Octaëdern. Spec. Gew. = 4·32 bei 20°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser entsteht Jodoform.

Chlorjodmethan (43), CH_2ClJ. Siedet bei 109—109·5°. Spec. Gew. = 2·447 bei 11° 2·444 bei 14·5°.

Bromjodmethan (44), CH_2BrJ. Siedet unter 754 Millim. Druck bei 138—140°. Spec. Gew. = 2·9262 bei 16·8°.

Dichlorjodmethan, $CHCl_2J$. (Bd. III, pag. 4.)

Dibromjodmethan, $CHBr_2J$. (Bd. III, pag. 4.)

Dichlordijodmethan, CCl_2J_2. Glänzende, bei 85° unter Zersetzung schmelzende Schuppen.

Nitromethan, CH_3NO_2. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber (47) auf Jodmethyl und durch Kochen einer wässrigen Lösung von monochloressigsaurem Kalium (48) mit salpetrigsaurem Kalium:

$$ClCH_2COOK + NO_2K + H_2O = CH_3NO_2 + CO_3KH + KCl.$$

Zur Darstellung (48, 49) werden die mässig concentrirten, wässrigen Lösungen von 1 Thl. monochloressigsaurem Kalium und 3 Thln. salpetrigsaurem Kalium destillirt, das mit Wasserdämpfen übergehende Nitromethan wird vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. 300 Grm. Monochloressigsäure geben 33 Grm. Nitromethan.

Oel von ätherartigem Geruch, schwerer als Wasser und darin sehr wenig löslich. Siedet bei 101°. Brennt mit fahler Flamme. Wird durch Eisen und Essigsäure zu Methylamin reducirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (50) auf 150° werden Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet.

$$CH_3NO_2 + HCl + H_2O = HCOOH + NH_2OH \cdot HCl.$$

Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (49) entstehen Kohlenoxyd und schwefelsaures Hydroxylamin:

$$2CH_3NO_2 + SO_4H_2 = 2CO + SO_4H_2(NH_2OH)_2.$$

Das Nitromethan enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Das Natriumsalz, $CH_2NaNO_2 + C_2H_5OH$, entsteht auf Zusatz von Nitromethan zu alkoholischem Aetznatron. Krystallisirt in Nadeln, welche über Schwefelsäure den Alkohol verlieren. Die Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Das Quecksilbersalz ist sehr explosiv. Wird das Natriumsalz mit alkoholischem Natron erwärmt, so entsteht das Natriumsalz der Methazonsäure (53), $C_2H_4N_2O_3$, welche unbeständige, bei 58—60° schmelzende Nadeln bildet. Leicht löslich in Wasser. Explodirt beim Erhitzen. Das Natriumsalz giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge.

Methylnitrolsäure (51), $CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown NOH}$.

Zur Darstellung (52) löst man 1 Grm. Nitromethan und 1·6 Grm. Kaliumnitrit in je 10 Cbcm Wasser, mischt, kühlt mit Eis und setzt 1·5 Grm. concentrirte Schwefelsäure mit Eis verdünnt zu. Darauf tropft man abgekühlte Kalilauge hinzu, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, dann verdünnte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit noch ins Gelbe sticht, schüttelt dreimal mit $\frac{1}{2}$ Vol. Aether, lässt auf flachen Schalen rasch verdunsten und bringt in den Exsiccator.

Lange Nadeln, welche bei 64° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Zerfällt beim Erhitzen nach folgender Gleichung:

$$2CH_2N_2O_3 = 2HCOOH + 3N + NO_2.$$

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Ameisensäure und Stickoxydul. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Methylazaurolsäure (52), $C_2H_4N_4O_2$, welche ein amorphes, gelbes Pulver bildet.

Dinitromethan (54), $CH_2(NO_2)_2$. Das Kaliumsalz, $CH(NO_2)_2K$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung von Bromdinitromethankalium. Gelbe Krystalle, welche bei 200° heftig explodiren.

Trinitromethan, Nitroform, $CH(NO_2)_3$. (Bd. III, pag. 4.)

Tetranitromethan, Nitrokohlenstoff (55), $C(NO_2)_4$, entsteht durch Erhitzen von Nitroform mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Weisse, bei 13° schmelzende Krystalle. Siedet bei 126°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist nicht entzündlich.

Chlornitromethan (56), CH_2ClNO_2. Siedet bei 122—123°. Spec. Gew. = 1·466° bei 15°.

Chlordinitromethan (57), $CHCl(NO_2)_2$. Das Kaliumsalz, $CCl(NO_2)_2K$, bildet gelbe, bei 145° explodirende Krystalle. Durch Einwirkung von Chlor entsteht

Dichlordinitromethan (57, 62), $CCl_2(NO_2)_2$, auch aus Naphtalintetrachlorid und concentrirter Salpetersäure dargestellt, siedet oberhalb 100°. Spec. Gew. = 1·635 bei 15°.

Trichlornitromethan, Chlorpikrin, $CCl_3(NO_2)$. Dasselbe entsteht bei der Destillation von Nitrokörpern, z. B. Pikrinsäure (58) mit Chlorkalk, bei der Destillation von Alkohol (59) mit Chlornatrium, Salpeter und Schwefelsäure und durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chloroform (64) und Chloral (60).

Zur Darstellung (63) werden 1·5 Kgrm. Chlorkalk mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, in einen 7—8 Kgrm. Wasser fassenden Kolben gebracht, dann 60 Grm. Pikrinsäure zugesetzt und unter Einleiten von Wasserdampf auf dem Wasserbade erwärmt. Das überdestillirte Oel wird von der sauren Flüssigkeit geschieden, mit sehr verdünnter Soda gewaschen, getrocknet und destillirt.

Siedet (64) unter 743 Millim. Druck bei 112·8°; bei 111·91° (corr.). Spec. Gew. = 1·69225 bei 0°/4°. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich. 1 Vol. 80$\frac{0}{0}$ Alkohol löst 3·7 Vol. Chlorpikrin. Der Dampf reizt heftig zu Thränen und explodirt in überhitztem Zustande. Mit Eisen und

Essigsäure entsteht Methylamin. Mit Zinnchlorür wird Chlorcyan (62) gebildet. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100° wird Guanidin gebildet.

Bromnitromethan (65), CH_2BrNO_2. Siedet bei 143—144°. Starke Säure.

Bromdinitromethan (66, 67), $CHBr(NO_2)_2$, entsteht durch Destillatiion von α-Dibromcampher mit Salpetersäure. Unbeständiges Oel. Das Kaliumsalz, $CKBr(NO_2)_2$, entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischem Kalium auf Brom- und Dibromdinitromethan und krystallisirt in gelben, explosiven Krystallen.

Bromtrinitromethan (55), $CBr(NO_2)_3$. Flüssigkeit, welche unter +12° fest wird und nicht unzersetzt siedet.

Dibromnitromethan (65), $CHBr_2NO_2$. Stechend riechendes Oel, welches unter theilweiser Zersetzung bei 155—160° siedet.

Dibromdinitromethan (67, 68, 69), $CBr_2(NO_2)_2$, entsteht beim Erhitzen von s-Tribromanilin (Schmp. 119°), Bromphenol, Dibrom-p-Toluidin (Schmp. 72—73°) und Aethylenbromid mit rauchender Salpetersäure. Schwach grünliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel, einige Grade oberhalb 0° erstarrend. Bildet mit Alkalien explosive Salze.

Tribromnitromethan, Brompikrin, CBr_3NO_2, entsteht bei der Destillation von Pikrinsäure (70) mit Bromkalk und durch Behandlung von Nitromethan (71) mit Brom und Kalilauge. Prismen, welche bei 10·25° schmelzen. Siedet im Vacuum unzersetzt. Spec. Gew. = 2·811 bei 12·5.

Chlorbromdinitromethan (57), $CClBr(NO_2)_2$. Gelbliches, erstickend riechendes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Chlordibromnitromethan (56), $CClBr_2NO_2$. Oel. Spec. Gew. = 2·421 bei 15°.

Methylselenid*) (1), $(CH_3)_2Se$, entsteht durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalium und Selennatrium. Bildet eine bei 58·2° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Unlöslich in Wasser und schwerer als dasselbe.

$2(CH_3)_2Se \cdot PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

$(CH_3)_2SeONO_3H$. Bei 90·5° schmelzende Prismen.

$(CH_3)_2Se \cdot Cl_2$. Bei 59·5° schmelzende Blätter.

$(CH_3)_2Se \cdot Br_2$. Gelbe, bei 82° schmelzende Blätter.

$(CH_3)_2Se_2$. Röthlichgelbe Flüssigkeit.

$(CH_3)_3SeJ$ (1). $[(CH_3)_3SeCl]_2 \cdot PtCl_4$. Rothe Octaëder.

Methylseleninsäure (2), CH_3SeOOH. Durch Oxydation des Diselenids mit Salpetersäure entstehend, bildet zerfliessliche, bei 123° schmelzende Krystalle.

Methyltellurid (3) $(CH_3)_2Te$, aus Tellurkalium und methylätherschwefelsaurem Barium entstehend, ist ein gelbes, unangenehm riechendes Oel. Siedet bei 82°

$(CH)_3TeCl_2$. Bei 97·5° schmelzende Krystalle.

$(CH_3)_2TeJ_2$, entsteht aus Tellur und Methyljodid. Rothes Krystallpulver.

$(CH_3)_2TeBr_2$, schmilzt bei 89°.

Amidoderivate des Methans.**)

Methylamin, CH_3NH_2, zuerst von WURTZ (1) dargestellt, findet sich in dem Kraut von *Mercurialis annua* und *perennis* (2), sowie in der Häringslake (3).

*) 1) JACKSON, Ann. 179, pag. 1. 2) WÖHLER u. DEAN, Ann. 97, pag. 5; RATHKE, Ann. 152, pag. 211. 3) WÖHLER u. DEAN, Ann. 93, pag. 233. 4) DEMARÇAY, Bull. 40, pag. 100. 5) FRANKLAND, Ann. 124, pag. 129. 6) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. 136, pag. 203.

**) 1) WURTZ, Ann. 71, pag. 330; 76, pag. 318. 2) SCHMIDT, Ann. 193, pag. 73 u. ff. 3) TOLLENS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 516; BOCKLISCH, Ber. 18, pag. 1922. 4) BERTHELOT, Jahresber. 1852, pag. 551; WEITH, Ber. 8, pag. 458. 5) MERZ u. GASIOROWSKI, Ber. 17, pag. 639. 6) VINCENT u. CHAPPUIS, Ber. 19 (R.), pag. 207. 7) HOFMANN, Ann. 79, pag. 16 u. ff. 8) WURTZ, Ann. 76, pag. 318. 9) GEISSE, Ann. 109, pag. 282; WALLACH, Ann. 184, pag. 51. 10) PREIBISCH, Journ. pr. Chem. 8, pag. 312. 11) JUNCADELLA, Ann. 110, pag. 255. 12) MENDIUS, Ann. 112, pag. 139. 13) HOFMANN, Ber. 15, pag. 765; 18, pag. 2741. 14) ANDERSON, Ann. 88, pag. 44. 15) COMMAILLE, Jahresber. 1873, pag. 686; VINCENT, Ann. chim. et phys. (5) 1, pag. 444

Von den zahlreichen Bildungsweisen des Methylamins seien hier die wichtigsten angeführt. Dasselbe entsteht:

1. Beim Erhitzen von Methylalkohol (im Ueberschuss) mit Chlorammonium (4) auf 300°, am besten bei Gegenwart einer geringen Menge Salzsäure, und beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (5) auf 200—220°. Beim Erhitzen von Methylalkohol mit einem grossen Ueberschuss von Chlorammonium entstehen nur Trimethylaminchlorhydrat und Tetramethylammoniumchlorür.

$$CH_3OH + NH_4Cl = CH_3NH_3Cl + H_2O.$$

2. Beim Erhitzen von Chlor- (6) resp. Jodmethyl (7) oder von Methylnitrat (11) mit Ammoniak:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3NH_2 \cdot JH.$$

3. Bei der Destillation von Cyansäure- oder Cyanursäureäther (1) mit Kalilauge.

$$CONCH_3 + 2KOH = K_2CO_3 + CH_3NH_2.$$

4. Bei der Behandlung von Nitromethanderivaten, z. B. von Chlorpikrin (9) oder Nitromethan (10) mit Reductionsmitteln, z. B. Zinn und Salzsäure:

$$CCl_3NO_2 + 12H = CH_3NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

---

16) Duvillier u. Buisine, Ann. chim. et phys. (5) 23, pag. 317—24; Ber. 12, pag. 376, 2090. 17) Müller, Ber. 17 (R.), pag. 521. 18) Topsoë, Jahresber. 1883, pag. 618. 19) Lüdecke, Jahresber. 1880, pag. 511—12. 20) Maly u. Hinteregger, Wien. Mon. 3, pag. 89. 21) Kraut, Ann. 210, pag. 312—316. 22) Claësson u. Lundwall, Ber. 13, pag. 1701. 23) Koehler, Ber. 12, pag. 771. 24) Hofmann, Ber. 15, pag. 767. 25) Raschig, Ann. 230, pag. 221. 26) Bocklisch, Ber. 18, pag. 1924. 27) Ders., Ber. 18, pag. 87. 28) Petersen, Ann. 102, pag. 317. 29) Baeyer u. Caro, Ber. 7, pag. 964. 30) Behrend, Ann. 222, pag. 119. 31) Mertens, Ber. 10, pag. 995. 32) Müller, Bull. 43, pag. 215. 33) Romburgh, Rec. 3, pag. 399. 34) Vincent, Ber. 18 (R.), pag. 48. 35) Ders., Ber. 18 (R.), pag. 532. 36) Franchimont, Ber. 17 (R.), pag. 168. 37) Bally, Jahresber. 1884, pag. 592. 38) Schmidt, Ann. 193, pag. 80. 39) Franchimont, Ber. 18 (R.), pag. 146—147. 40) Hjortdahl, Jahresber. 1882, pag. 474—475. 41) Franchimont, Ber. 18 (R.), pag. 147. 42) Raschig, Ber. 18, pag. 2249. 43) Behrend, Ann. 222, pag. 121 u. ff. 44) Dessaignes, Jahresber. 1851, pag. 481. 45) Wicke, Ann. 91, pag. 121. 46) Walz, Jahresber. 1852, pag. 522. 47) Dessaignes, Jahresber. 1855, pag. 382. 48) Ders., Ann. 100, pag. 218. 49) Wertheim, Jahresber. 1851, pag. 480; Winkles, Ann. 93, pag. 321. 50) Anderson, Ann. 80, pag. 51. 51) Vincent, Ber. 10, pag. 490. 52) Eisenberg, Ber. 13, pag. 1669; Duvillier u. Buisine, Ann. chim. et phys. (5) 23, pag. 299. 53) Berthelot, Ann. chim. et phys. (5) 23, pag. 246. 54) Hofmann, Ber. 14, pag. 494. 55) Schröder, Ber. 12, pag. 562. 56) Weltzien, Ann. 99, pag. 1. 57) Stahlschmidt, Jahresber. 1863, pag. 403. 58) Dobbin u. Masson, Ber. 20 (R.), pag. 59. 59) Risse, Ann. 107, pag. 223. 60) Duvillier u. Buisine, Ann. chim. (5) 23, pag. 330. 61) Geuther, Ann. 240, pag. 66 u. ff. 61a) Thompson, Ber. 16, pag. 2338; Claus u. Merck, Ber. 16, pag. 2742. 62) Hofmann, Jahresber. 1859, pag. 376—77. 63) Lossen u. Zanni, Ann. 182, pag. 225; Petraczek, Ber. 16, pag. 827. 64) Williams, Ber. 18 (R.), pag. 102. 65) Duvillier u. Malbot, Ber. 18 (R.), pag. 106. 66) Lawson u. Collie, Ber. 21 (R.), pag. 523. 67) Vincent, Bull. soc. Chem. 30, pag. 187. 68) Blennard, Ber. 12, pag. 368. 69) Brieger, Ber. 16, pag. 1190, 1406; Ber. 17, pag. 515, 1137. 70) Liebreich, Ber. 2, pag. 12. 71) Hofmann, Jahresber. 1858, pag. 339; Baeyer, Ann. 140, pag. 311. 72) Brieger, Ber. 17, pag. 2741. 73) Bocklisch, Ber. 18, pag. 1922. 74) Griess u. Harrow, Ber. 18, pag. 717. 75) Wurtz, Ann. Suppl. 6, pag. 116. 76) Ders., Ann. Suppl. 6, pag. 201. 77) Babo u. Hirschbrunn, Ann. 84, pag. 22; Claus u. Keesé, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 46. 78) Strecker, Ann. 123, pag. 353. 79) Liebreich, Ann. 134, pag. 29. 80) Diakonow, Jahresber. 1868, pag. 730. 81) Hundeshagen, Journ. pr. Chem. 28, pag. 247. 82) Brieger, Ber. 20 (R.), pag. 656. 83) Boehm, Ber. 19 (R.), pag. 37. 84) Jahns u. Rinne, Ber. 18, pag. 2520. 85) Renouf, Ber. 13, pag. 2170. 86) Frnchimont, Ber. 16, pag. 2675; 18 (R.), pag. 147; Franchimont u. Dobbie, Ber. 20 (R.), pag. 64. 87) Zay, Ber. 16, pag. 2918; Hesse, Ber. 16, pag. 3014.

5. Bei der Reduction von Blausäure (12) mit Zink und Schwefelsäure:

$$CNH + 4H = CH_3NH_2.$$

6. Bei der Einwirkung von Brom auf Acetamid (13):

$$CH_3CONH_2 + Br_2 = CH_3CONHBr + HBr$$
$$CH_3CONHBr + H_2O = HBr + CO_2 + CH_3NH_2.$$

7. Als Zersetzungsprodukt complicirter organischer Körper. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Morphin, Codëin, Sarkosin mit Aetzkali; bei der Einwirkung von Chlor auf Caffeïn oder Theobromin, bei der trockenen Destillation von Knochen (14), von Holz (15) und von Schlempe aus Rübenmelasse. In den Destillationsprodukten der letzteren und im rohen Holzgeist findet er sich neben Di- und Trimethylamin.

Zur Darstellung wird Chlorpikrin (9) mit Zinn und Salzsäure reducirt und die alkalisch gemachte Lösung destillirt. Zur Darstellung aus Acetamid (13) wird eine Mischung von 1 Mol. Amid und 1 Mol. Brom in der Kälte mit 10proc. Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt und dann in eine 30proc. Lösung vön 3 Mol. Kalihydrat gegossen, welche in einer tubulirten Retorte auf 60—70° erwärmt ist. Man digerirt bei derselben Temperatur (etwa 10—15° Minuten) bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit und destillirt das Methylamin mit Wasserdämpfen in eine Salzsäure enthaltende Vorlage. Ausser diesen beiden Methoden ist auch die Einwirkung von Ammoniak auf Methylnitrat (11) zur Darstellung geeignet. Zur Reindarstellung dient die Ueberführung in das Oxalat (16). Die Gewinnung des Methylamins aus der rohen, käuflichen Base ist von Müller (17) beschrieben worden.

Das Methylamin ist ein farbloses Gas von stark ammoniakalischem und zugleich fischartigem Geruche, welches unter 0° flüssig wird. Brennt mit lebhafter, gelblicher Flamme. 1 Vol. Wasser löst bei 12·5° 1150 Vol. und bei 25° 957 Vol. Methylamin. Die Lösung schmeckt ätzend; reagirt wie Ammoniaklösung, bildet mit Salzsäure Nebel, fällt Metallsalze, giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz u. s. w. Beim Durchleiten von Methylamin durch eine auf 1200 bis 1300° erhitzte Röhre treten als Hauptprodukte Blausäure und Aethylen auf neben Wasserstoff, Kohlenstoff, Ammoniak und kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen. Unter den Verbrennungsprodukten des Methylamins findet sich ebenfalls Blausäure. Die Neutralisationswärme durch Salzsäure und Kohlensäure ist von Müller (32) bestimmt. Vom Ammoniak unterscheidet sich das Methylamin durch seine Brennbarkeit und sein Verhalten gegen Kali und Chloroform, mit welchen es Methylcarbylamin entwickelt.

Salze sind meistens in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls in Alkohol.

Salzsaures Salz, $CH_3NH_2 \cdot HCl$. Zerfliessliche Blätter, in Chloroform (33) unlöslich. Dasselbe liefert mit vielen Metallchloriden gut krystallisirende Doppelsalze. $(CH_3NH_2HCl)_2 \cdot CuCl_2$ (18). Trimetrische Krystalle. $(CH_3NH_2HCl)_2 \cdot HgCl_2$ (18). Monokline Krystalle. $CH_3NH_2HCl \cdot HgCl_2$ (18). Hexagonal rhomboëdrische Krystalle. $(CH_3NH_2HCl)_2 \cdot JrCl_4$ (34). Hexagonale Tafeln. $(CH_3NH_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (19). Goldgelbe, hexagonale Tafeln, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 13·5° 1·97—2·14 Thle. Salz. $(CH_3NH_2HCl)_2$ $PtBr_4$ (20). Zinnoberrothe Krystalle. $CH_3NH_2HCl \cdot PtCl_2$. Grünes Pulver. $CH_3NH_2HCl \cdot AuCl_3$ (18). Monokline Krystalle. $CH_3NH_2HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ (18). Trimetrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. $(CH_3NH_2HCl)_6 \cdot Rh_2Cl_6$ (35). Granatrothe Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Salz, CH_3NH_2HBr. Blätter.

Jodwasserstoffsaure Salze (21), $(CH_3NH_2JH)_3 \cdot (BiJ_3)_2$. Krystallinisch. $(CH_3NH_2HJ)_5 \cdot (BiJ_3)_3$. Zinnoberrother Niederschlag.

Salpetersaures Salz (36), $CH_3NH_2 \cdot NO_3H$. Zerfliessliche, bei 99—100° schmelzende Krystalle. In kaltem absolutem Alkohol wenig löslich.

Schwefelsaures Salz (38). $(CH_3NH_2)_2SO_4H_2$. Zerfliessliche, in absolutem Alkohol unliche Nadeln.

Vanadinsaure Salze (37), $CH_3NH_2 \cdot VdO_3H$ und $(CH_3NH_2)_2 \cdot O3Vd_2O_3 + 3H_2O$.

Methylschwefelsaures Salz (22), $CH_3NH_2HCH_3SO_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Oxalsaures Salz (38), $(CH_3NH_2)_2C_2O_4H_2$. In Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Säulen.

Methyldichloramin (23), CH_3NCl_2. Goldgelbe, bei 59—60° siedende Flüssigkeit.

Methyldibromamin (24), CH_3NBr_2. Stechend riechende Flüssigkeit.

Methyldijodamin (25), CH_3NJ_4, entsteht durch Einwirkung von Jod und Jodkalium auf salzsaures Methylamin bei Gegenwart von Natronlauge. Leicht zersetzliches, ziegelrothes Pulver.

Dimethylsulfamid (39), $(CH_3NH)_2SO_2$, aus Sulfurylchlorid und Methylamin dargestellt, krystallisirt in rhombischen, bei 78° schmelzenden Prismen. Leicht in Wasser und Alkohol löslich. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht

Dinitrodimethylsulfamid (39), $(CH_3NNO_2)_2SO_2$. Stark glänzende Krystalle, welche bei 90° schmelzen. Löslich in Benzol, kaum in Wasser. Verpufft gegen 160°.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, findet sich in der Häringslake (26). Es entsteht neben Mono- und Trimethylamin etc., bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Halogen- resp. Salpetersäureäther des Methylalkohols. Es bildet sich bei der Destillation von saurem schwefelsaurem Aldehydammoniak mit Kalk (28), bei der Fäulniss von Fischen (27) und beim Kochen von Nitro- (31) oder Nitrosodimethylanilin (29) mit Natron- oder Kalilauge:

$$C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} + KOH = (CH_3)_2NH + C_6H_4{<}^{NO}_{OK}.$$

Zur Darstellung (29) giebt man 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethylanilin in kleinen Portionen zu einem siedenden Gemisch von 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1·25) und fängt in Salzsäure auf. Zur eventuellen Trennung (30) des salzsauren Dimethylamins von beigemengtem Chlorammonium behandelt man das Gemisch mit Chloroform, in welchen das Ammonsalz unlöslich ist.

Wasserhelle, bei 8—9° siedende, brennbare Flüssigkeit, welche ammoniakalisch riecht. In Wasser leicht löslich. Die Neutralisationswärme (32) durch Kohlensäure und Salzsäure ist von MÜLLER bestimmt.

Salze. Salzsaures Salz, $(CH_3)_2NH \cdot HCl$. Leicht löslich in Chloroform (30).

Doppelsalze. $(CH_3)_2NHHCl \cdot CuCl_2$ (18). Monokline Krystalle. $[(CH_3)_2NH \cdot HCl]_2 \cdot CuCl_2$ (18). Trimetrische(?) Krystalle. $(CH_3)_2NHHCl \cdot 2HgCl_2$ (18). Monoklin. $[(CH_3)_2NHHCl]_2 HgCl_2$ (18). Monoklin. $[(CH_3)_2NHHCl]_2 \cdot 5HgCl_2$ (18). Triklin. $[(CH_3)_2NHHCl]_2 \cdot SnCl_4$ (40). Trimetrische Tafeln. $[(CH_3)_2NHHCl]_2 \cdot JrCl_4$ (34). Trimetrische Prismen. $[(CH_3)_2NHHCl]_2 \cdot PtCl_4$ (18, 19, 40). Rhombisch. Dimorph. $(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (18, 40). Gelbe, monokline Tafeln. $[(CH_3)_2NHHCl]_6 \cdot Rh_2Cl_6 + 3H_2O$ (35). Granatrothe Krystalle.

Bromwaserstoffsaures Salz, $(CH_3)_2NHHBr$. $[(CH_3)_2NHHBr]_2 \cdot PtBr_4$ (40). Trimetrische Nadeln.

JodwasserstoffsaureSalze (21). $[(CH_3)_2NHHJ]_3 \cdot 2BiJ_3$ und $[(CH_3)_2NHHJ]_5 \cdot 3BiJ_3$.

Salpetersaures Salz (36), $(CH_3)_2NHNO_3H$. Hygroskopische, bei 73—74° schmelzende Nadeln.

Vanadinsaure Salze (37), $(CH_3)_2NHHVdO_3$ und $[(CH_3)_2NH_2]_2 \cdot O3Vd_2O_5 + 4H_2O$.

Joddimethylamin (25), $(CH_3)_2NJ$. Schwefelgelber, unbeständiger Niederschlag, welcher bei der Einwirkung von Jod, Jodkalium und Natronlauge auf salzsaures Dimethylamin entsteht.

Dimethylamintribromid (42), $(CH_3)_2NBr_3$. Gelber, flockiger Nieder-

schlag, welcher durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf wässrige Dimethylaminlösung entsteht. Sehr unbeständig.

Nitrosodimethylamin (85), $(CH_3)_2N \cdot NO$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylamin dargestellt, ist ein gelbliches Oel, welches unter 724 Millim. Druck bei 148·5° siedet.

Nitrodimethylamin, $(CH_3)_2N \cdot NO_2$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Dimethylharnstoffnitrat, auf Dimethylacetamid auf Tetramethylsulfamid und auf Aethylsulfonsäuredimethylamid, $C_2H_5SO_2N(CH_3)_2$. Krystalle, welche bei 57—58° schmelzen. Siedet bei 187°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Zink und Essigsäure entsteht Dimethylhydrazin (41).

Dimethylsulfaminsäure (43), $(CH_3)_2NSO_2H$, entsteht durch Kochen von Dimethylsulfaminsäurechlorid mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol in grossen, sechsseitigen Tafeln, welche bei 165° unter Zersetzung schmelzen. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Starke Säure. Die Barium-, Blei- und Silbersalze krystallisiren mit je 1 Mol. Wasser in Blättchen und sind leicht löslich in Wasser.

Aethyläther (43), $(CH_3)_2NSO_2C_2H_5$. Gelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel.

Dimethylsulfaminchlorid (43), $(CH_3)_2NSO_2Cl$, entsteht durch Erwärmen von 1 Mol. salzsaurem Dimethylamin und 1½ Mol. Sulfurylchlorid. Oel, welches bei 182—184° unter Zersetzung siedet. Siedet unter 75 Millim. Druck bei 114°; unter 80 Millim. Druck bei 115°; unter 90 Millim. Druck bei 118°; unter 150 Millim. Druck bei 130°. Der Dampf greift die Schleimhäute heftig an. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc.

Amid (43), $(CH_3)_2 \cdot SO_2NH_2$. Sechsseitige, bei 96—96·5° schmelzende Säulen.

Tetramethylsulfamid (43), $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2N}{(CH_3)_2N} > SO_2$. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf eine kalte Chloroformlösung von Dimethylamin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, welche bei 73° schmelzen. Sublimirbar.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. Dasselbe findet sich ziemlich häufig in der Natur vor. Es kommt in den Blättern von *Chenopodium vulvaria* (44), in den Blüthen von *Crataegus*-Arten (45), von *Sorbus aucuparia* und im Mutterkorn (46, 82) *(Secale cornutum)* vor. Es findet sich ferner in thierischen Secreten, im Kalbsblut (47), im Menschenharn (48) und kommt ausserdem im Leberthran und in der Häringslake (49) vor. Es bildet sich bei der Fäulniss pflanzlicher Produkte z. B. Hefe und Weizenmehl und bei trockener Destillation von Knochen (50) und Rübenmelasse (51). Das Trimethylamin entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl (7) auf Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin und bei der trockenen Destillation von Tetramethylammoniumhydrat:

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + CH_3OH.$$

Es tritt als Zersetzungsprodukt des Codeiins und Narcotins auf, wenn dieselben mit Kali destillirt werden. Es entsteht (64) beim Ueberleiten von Leuchtgas über Zinkstaub, welcher auf 200° erhitzt ist.

Zur Darstellung wird das rohe, käufliche Trimethylamin benutzt, zu dessen Reinigung verschiedene Methoden (16, 52) vorgeschlagen sind. Am leichtesten erhält man die Base durch Destillation von Tetramethylammoniumhydrat.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, fischartigem Geruch, welche bei 9·3° siedet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Starke Base, jedoch schwächer als Mono- und Dimethylamin.

Die Verbrennungs- und Bildungswärme ist von BERTHELOT (53), die Neutralisationswärme durch Salzsäure und Kohlensäure von MÜLLER (32) bestimmt.

Salze. Salzsaures Salz, $(CH_3)_3N \cdot HCl$. Zerfliessliche Krystallmasse. Zerfällt bei 285° in salzsaures Methylamin, Trimethylaminchlorid und Methylchlorid. Bei 300° tritt freies Ammoniak auf, dessen Menge nebst der von Methylchlorid bei 305° zunimmt.

$(CH_3)_3NHCl \cdot CdCl_2$ (40). Trimetrische Krystalle.

$(CH_3)_3NHCl \cdot HgCl_2$ (18). Monokline Krystalle.

$2(CH_3)_3NHCl \cdot HgCl_2$ (18). Monokline Krystalle.

$(CH_3)_3NHCl \cdot 2HgCl_2$ (18). Trikline Krystalle.

$(CH_3)_3NHCl \cdot 5HgCl_2$ (18). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle.

$(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot CuCl_2 + 2H_2O$ (18). Monokline Krystalle.

$(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (18, 40,). Gelbe, monokline Krystalle. Schmp. 220°. In Alkohol etwas löslich.

$2(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot JrCl_4$ (34). Braunrothe Octaëder.

$2(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot PtCl_4$ (18). Orangefarbene, reguläre Krystalle. 0·0293 Grm. Salz sind in 100 Cbcm. siedendem Alkohol löslich.

$6(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot Rh_2Cl_6 + 9H_2O$ (35). Granatrothe Krystalle.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Salz zerfallen bei 300° in Ammoniak, Trimethylamin, Tetramethylammonsalz und Halogenmethyl.

$(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot CdBr_2$ (40). Glasglänzende, hexagonale Prismen.

$2(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ (18). Hexaëder und Kubooctaëder.

$3(CH_3)_3N \cdot HJ \cdot 2BiJ_3$ (21) und $5(CH_3)_3N \cdot HJ \cdot 3BiJ_3$ (21). Karminrothe, sechseitige Säulen.

$(CH_3)_3N \cdot HNO_3$ (36). Nadeln oder Prismen, welche bei 153° schmelzen.

$(CH_3)_3NH \cdot Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dem Alaun gleiche Krystalle.

$N(CH_3)_3C_2H_4O_4$. Rhombische Blättchen.

Trimethylamin-Schwefelkohlenstoff (68), $(CH_3)NCS_2$, entsteht beim Einleiten von Trimethylamin in ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Farblose, bei 125° schmelzende Krystalle.

Tetramethylammoniumoxydhydrat (54), $(CH_3)_4NOH$, entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid. Feine, krystallinische, stark alkalische Masse, welche aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Trimethylamin und Methylalkohol.

Salze. Das Bromid (66), Chlorid und Fluorid zerfallen im Vacuum über 360° erhitzt glatt in Trimethylamin und Methylhalogen, Benzoat und Acetat in Trimethylamin und die entsprechenden Methyläther. Die Zersetzung des Sulfats, Oxalats etc. ist eine complicirtere.

Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)_4NJ$, entsteht als Hauptprodukt (7) bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, leicht rein erhalten. Quadratische Prismen, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Spec. Gew. (55) = 1·829.

$(CH_3)_4 \cdot NJ_3$ (56, 61). Braunviolette, rhombische Krystalle. Schmp. 116°.

$(CH_3)_4NJ_5$ (57), entsteht neben $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$ durch Behandlung von Jodmethyl und Jodstickstoff, NJ_3, mit Ammoniak. Monokline, dunkelgraugrüne, metallglänzende Krystalle.

$(CH_3)_4NJCl$ (56, 58), schmilzt bei 216—220°.

$(CH_3)_4N \cdot JCl_4$ (56). Gelber Körper.

$(CH_3)_4NJBr_2$ (58). Bei 190° schmelzende Krystalle. Giebt mit Ammoniak die Verbindung $(CH_3)_4N \cdot JBr_2(NH_3)_2$.

$(CH_3)_4NJ \cdot HgJ_2$ und $2(CH_3)_4NJ + 3HgJ_2$ (59).

$3(CH_3)_4NJ + 2BiJ_3$ (21). Zinnoberrother Niederschlag.

$2(CH_3)_4NCl + PtCl_4$. Orangegelbe Octaëder. Das Tetramethylammoniumchlorid bildet ebenfalls mit Quecksilberchlorid, Kupferchlorid und Goldchlorid krystallinische Doppelsalze (18).

$(CH_3)_4NBr$ (16). Blättchen. $2(CH_3)_4NBr \cdot PtBr_4$ (18). Reguläre Octaëder.

$(CH_3)_4N \cdot NO_3$ (60, 65), entsteht bei der Einwirkung von Methylnitrat auf eine methylalkoholische Lösung von Methylamin oder auf Ammoniak. In Wasser leicht lösliche, grosse Blätter. Löslich in 30·5 Thln. (94 %) Alkohol bei 11°.

$(CH_3)_4NJ_9$ (61). Grünschimmernde, bei 110° schmelzende, wahrscheinlich rhombische Krystalle.

$2(CH_3)_4N \cdot CrO_4$ (40). In Wasser leicht lösliche, hellgelbe, trimetrische Krystalle.

$2(CH_3)_4N \cdot Cr_2O_7$. Rothgelbe, trimetrische Tafeln.

$(CH_3)_4N \cdot VdO_3$ (37).

$(CH_3)_4N \cdot CN$ (61 a). Wasserhelle Krystalle, welche sich bei 225—227° ohne zu schmelzen verflüchtigen lassen und bei 295° schmelzen. Sehr leicht in Wasser löslich, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

$(CH_3)_4NCN \cdot Hg(CN)_2$. Weisse Säulen, welche bei 275° schmelzen.

$(CH_3)_4NCN \cdot AgCN$, Säulenförmige Krystalle, deren Schmelzunkt zu 208° und 211 bis 212° angegeben wird.

Jodmethyltrimethylammoniumjodid (62), $\overset{CH_2J}{(CH_3)_3}N \cdot J$, aus Methylenjodid und Trimethylamin dargestellt, krystallisirt in Nadeln. $2CH_2J(CH_3)_3N \cdot J + PtCl_4$ bildet Tafeln. Giebt mit Silberoxyd Trimethyloxymethylammoniumhydrat, $\overset{CH_2OH}{(CH_3)_3}N \cdot OH$, dessen Platinsalz grosse Octaëder bildet.

Methylhydroxylamin (63), CH_3NHOH. Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldoximmethyläther, $C_6H_5CH = N - OCH_3$, oder Aethylbenzhydroxamsäuremethyläther und krystallisirt in perlmutterglänzenden, luftbeständigen Schuppen, welche bei 149° schmelzen.

Trimethylvinylammoniumhydrat, Neurin, $\overset{C_2H_3}{(CH_3)_3}N \cdot OH$. Dasselbe entsteht neben Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, bei der Fäulniss (69) von Fleisch, beim Behandeln von Protagon (70) mit Barytwasser und durch Einwirkung von Silberoxyd und Aetzkali auf Trimethylbromäthylammoniumbromid (71), $\overset{C_2H_4Br}{(CH_3)_3}N \cdot Br$. Stark alkalische Verbindung, welche an der Luft Nebel bildet. In Wasser sehr leicht löslich, wird sie demselben durch Aether, Chloroform oder Fuselöl nur äusserst schwer entzogen. Die concentrirte Lösung entwickelt beim Kochen Trimethylamin. Sehr giftig.

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{12}N)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in gelben Octaëdern (69) oder fünfseitigen (70), übereinandergeschobenen Tafeln, welche beim Wiederauflösen in Wasser das Salz des Trimethyloxäthylammoniums, $\left[\overset{C_2H_4(OH)}{(CH_3)_3}N \cdot Cl\right]_2 PtCl_4$, bilden.

Das Golddoppelsalz, $C_5H_{12}NCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in flachen Prismen. In Wasser schwer löslich.

Trimethyloxäthylammoniumhydrat, Cholin, Sinkalin, Bilineurin $\overset{C_2H_4OH}{(CH_3)_3}N \cdot OH$. Dasselbe findet sich in verschiedenen thierischen und pflanzlichen Stoffen, z. B. in 1—2 Tage alten Leichen (72), in der Häringslake (73), im Fliegenschwamm, in Bucheckern (83), im Baumwollensamen (83), im Hopfen (74), im Mutterkorn (82). Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Aethylenoxyd (76) auf eine concentrirte wässrige Lösung von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur. Das Chlorhydrat bildet sich aus Trimethylamin und Glycolchlorhydrin (75) bei 100°. Es entsteht ferner beim Kochen Rhodansinapin (77) (aus weissem Senfsamen) von Galle (78), Hirn (70, 79) oder Eidotter (80) mit Baryt. Letztere Methode dient zur Darstellung (80, 81). Stark alkalischer Syrup. Nicht

giftig. Die concentrirte Lösung zerfällt beim Kochen in Aethylenglycol und Trimethylamin. Durch Oxydation wird Betaïn gebildet. Mit Acetylchlorid entsteht ein Acetylderivat. Durch Salpetersäure entsteht Muscarin. Salze sind zerfliesslich.

Platindoppelsalz (84), $(C_5H_{14}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in grossen, orangegelben, monoklinen Tafeln. In Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist trimorph (81). Golddoppelsalz, $C_5H_{14}NOCl\,AuCl_3$, krystallisirt in gelben, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Methylphosphine.*)

Methylphosphin (1), CH_3PH_2. Durch Erhitzen von Jodmethyl mit Jodphosphonium und Zinkoxyd entsteht ein Gemenge von Doppelsalzen des Zinkjodids mit jodwasserstoffsaurem Mono- und Dimethylphosphin. Dasselbe wird beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Monomethylphosphin zersetzt, während das Salz des Dimethylphosphins unverändert bleibt.

$$2CH_3J + 2PH_4J + ZnO = ZnJ_2 + H_2O + 2CH_3PH_2 \cdot JH,$$
$$2CH_3J + P_4J + ZnO = ZnJ_2 + H_2O + (CH_3)_2PH \cdot JH.$$

Das Methylphosphin entsteht auch beim Erhitzen von Chloroform (2) mit Jodphosphonium und Zinkoxyd.

Farbloses Gas von furchtbarem Geruch, welches bei 0° unter $1\frac{1}{4}$ Atmosphäre Druck flüssig wird. Siedet unter 0·758·2 Millim. Druck bei —14°. An der Luft bildet es Nebel und entzündet sich bei gelindem Erwärmen. In Wasser fast unlöslich. Bei 0° absorbirt 1 Vol. Alkohol ($95\frac{0}{0}$) 20 Vol.; 1 Vol. Aether 70 Vol. Methylphosphin. Salze werden durch Wasser zerlegt.

Salzsaures Salz, $CH_3PH_2 \cdot HCl$. Vierseitige Blättchen. Giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz.

Jodwasserstoffsaures Salz, CH_3PH_2HJ. Blättchen.

Methylphosphinsäure (3), $CH_3PO(OH)_2$, entsteht beim Einleiten von Methylphosphin in rauchende Salpetersäure. Weisse, dem Wallrath ähnliche Krystallmasse, welche bei 105° schmilzt. Grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser leicht löslich. Die sauren Salze reagiren sauer, die neutralen alkalisch.

Bariumsalz, $(CH_3PO_3H)_2Ba$. In Wasser leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

Bleisalz, CH_3PO_3Pb. Weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Silbersalz, $CH_3PO_3Ag_2$. Weisses Pulver.

Methylphosphinsäurechlorid (2), CH_3POCl_2. Weisse, krystallinische Masse, welche bei 32° schmilzt. Siedet bei 163°.

Dimethylphosphin (1), $(CH_3)_2PH$, dessen Bild ung oben erwähnt wurde, ist eine farblose, bei 25° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft augenblicklich entzündet. Die Salze sind sämmtlich leicht löslich. Mit rauchender Salpetersäure entsteht

Dimethylphosphinsäure (3), $(CH_3)_2POOH$. Paraffinartige Krystallmasse, welche bei 76° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Wird an der Luft braun. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einbasisch.

Silbersalz, $(CH_3)_2PO_2Ag$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Chlorid (2), $(CH_3)_2POCl$. Bei 66° schmelzende Krystalle. Siedet bei 204°.

Trimethylphosphin, $(CH_3)_3P$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von

*) 1) Hofmann, Ber. 4, pag. 605. 2) Ders., Ber. 6, pag. 302. 3) Ders., Ber. 5, pag. 104. 4) Ders., Ber. 4, pag. 374. 5) Drechsel u. Finkelstein, Ber. 4, pag. 352. 6) Hofmann, Ber. 4, pag. 208. 7) Drechsel, Journ. pr. Chem. 10, pag. 180. 8) Hofmann u. Cahours, Ann. 104, pag. 29 u. ff. 9) Hofmann, Ann. Suppl. 1, pag. 59. 10) Cahours u. Hofmann, Ann. 104, pag. 4. 11) Collie, Ber. 21 (R.), pag. 523.

Jodmethyl auf Phosphorwasserstoff (4, 5), beim Erhitzen von Jodphosphonium mit Methylalkohol (6) auf 180°, beim Erhitzen von Jodphosphonium mit Schwefelkohlenstoff (7) auf 140° und bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphortrichlorid (8). Letztere Methode ist zur Darstellung am besten geeignet. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von widrigem Geruch, welche bei 40—42° siedet. Raucht an der Luft und entzündet sich leicht. In Wasser unlöslich. Verbindet sich leicht mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Schwefelkohlenstoff zu wohlcharakterisirten Verbindungen.

Trimethylphosphinoxyd (11), $(CH_3)_3PO$. Schmilzt bei 137—138° und siedet bei 214—215°.

Trimethylphosphinsulfid, $(CH_3)_3PS$. Vierseitige, bei 105° schmelzende Prismen.

Trimethylphosphinselenid, $(CH_3)_3PSe$. Bei 84° schmelzende Krystalle.

Trimethylphosphin-Schwefelkohlenstoff (9), $(CH_3)_3PCS_2$. Blassrothe Krystalle. Geht leicht in Trimethylphosphinsulfid über.

Tetramethylphosphoniumjodid, $(CH_3)_4PJ$. Durch Einwirkung von Jodmethyl (8) auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin und durch Erhitzen von Methylalkohol (6) mit Jodphosphonium auf 160—180° dargestellt, bildet silberglänzende Krystalle, welche sich an der Luft röthen. Giebt mit Silberoxyd das stark kaustische Tetramethylphosphoniumhydrat, welches bei der Destillation (11) in Methan und Trimethylphosphinoxyd zerfällt.

Tetramethylphosphoniumchlorid (11), zerfällt beim Erhitzen in Aethylen und Trimethylphosphinchlorhydrat.

Platindoppelsalz, $[(CH_3)_4PCl]_2 \cdot PtCl_4$. Octaëder.

Golddoppelsalz, $(CH_3)_4PClAuCl_3$. Goldglänzende Nadeln.

Dimethylphosphin (10), $(CH_3)_2P$, entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphornatrium. Uebelriechende Flüssigkeit, welche bei 250° siedet und sich an der Luft entzündet.

Methylarsenverbindungen.*) Monomethylverbindungen.

Methylarsenchlorid, CH_3AsCl_2, entsteht durch längere Einwirkung von Salzsäure auf Kakodylsäure (1) und durch Erhitzen von Kakodyltrichlorid auf 40—50°.

$$(CH_3)_2AsOOH + 3HCl = CH_3AsCl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

$$(CH_3)_2AsCl_3 = CH_3AsCl_2 + CH_3Cl.$$

Farblose Flüssigkeit, welche bei 133° siedet und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Absorbirt bei —10° Chlor unter Bildung des gut krystallisirenden Chlorids, $CH_3 \cdot AsCl_4$, welches schon bei 0° in Arsentrichlorid und Chlormethyl zerfällt.

Methylarsenjodid (1), CH_3AsJ_2, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Arsenmethyloxyd und aus Kakodyl, $As_2(CH_3)_4$, und Jod dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 25° schmelzenden Nadeln. Verflüchtigt sich oberhalb 200° unter Zersetzung.

Methylarsenoxyd (1), CH_3AsO, aus dem Chlorid und kohlensaurem Kalium dargestellt, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Würfeln, welche bei 95° schmelzen. Riecht nach *Asa foetida* und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Methylarsensulfid (1, 15), CH_3AsS, entsteht aus dem Chlorid resp. Jodid

*) 1) BAEYER, Ann. 107, pag. 257 u. ff. 2) MEYER, Ber. 16, pag. 1439. 3) BUNSEN, Ann. 31, pag. 175 u. ff. 4) Ders., Ann. 37, pag. 1 u. ff. 5) Ders., Ann. 42, pag. 14 u. ff. 6) Ders., Ann. 46, pag. 1 u. ff. 7) Ders., BERZ. Jahrb. 21, pag. 501. 8) CAHOURS u. RICHE, Ann. 88, pag. 216; 92, pag. 361 u. ff. 9) SCHULZ, Ber. 12, pag. 22. 10) CAHOURS, Ann. 112, pag. 222 u. ff. 11) CAHOURS u. HOFMANN, Jahresber. 1855, pag. 538. 12) CAHOURS, Ann. 122, pag. 192 u. ff. 13) Ders., Ann. 116, pag. 364. 14) Ders., Ann. 122, pag. 337. 15) KLINGER u. KREUTZ, Ann. 249, pag. 147.

und Schwefelwasserstoff. Glänzende Blättchen, welche bei 110° schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

Methylarsendisulfid (2, 15), CH_3AsS_2, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Methylarsensäure. Blassgelber, in Schwefelkohlenstoff löslicher gummiartiger Körper.

Methylarsensäure, $CH_3AsO(OH)_2$. Zur Darstellung (1) derselben wird die Lösung von Methylarsenoxyd mit Quecksilberoxyd digerirt, das Quecksilbersalz mit Baryt zerlegt und nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure aus dem Filtrate die Säure durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure frei gemacht. Die Säure entsteht auch beim Behandeln von Methylarsenchlorid (1) mit Silberoxyd und beim Erhitzen einer wässrig alkoholischen Lösung von arsenigsaurem Natrium mit Jodmethyl (2, 15). Krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern. Leicht löslich in Wasser. Zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt.

Bariumsalz (1), $CH_3AsO_3Ba + 5H_2O$. Farblose Nadeln.

Calciumsalz (2, 15), $CH_3AsO_3Ca + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz (1), $CH_3AsO_3Ag_2$. Kleine Krystalle.

Dimethylarsenverbindungen: Dimethylarsen, Kakodyl (5, 6), $(CH_3)_4As_2 = (CH_3)_2As - As(CH_3)_2$. Dasselbe wurde 1842 von Bunsen entdeckt. Es entsteht neben viel Kakodyloxyd (s. d.) bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat und durch Einwirkung von Zink auf Dimethylarsenchlorid:

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn = ZnCl_2 + (CH_3)_2As_2(CH_3)_2.$$

Zur Darstellung lässt man Zink bei 100° in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat auf das Kakodylchlorid einwirken, die gebildete weisse Salzmasse wird mit ausgekochtem Wasser vom Chlorzink befreit, das abgeschiedene Oel getrocknet, im Kohlensäurestrom rectificirt, auf −6° abgekühlt uud die Mutterlauge von den Krystallen des Dimethylarsens abgegossen.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widrigem Geruche, welche bei 170° siedet und bei −6° zu rectangulären Prismen erstarrt. Dampfdichte = 7·1 (ber. 7·28). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es entzündet sich an der Luft. Vereinigt sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Halogenen und Halogenalkylen. Quecksilberchlorid wird durch Dimethylarsen zu Chlorür reducirt.

Dimethylarsenchlorid, Kakodylchlorid (4), $(CH_3)_2AsCl$. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid, $(CH_3)_4As_2O \cdot 2HgCl_2$, dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, welche etwas über 100° siedet. Schwerer als Wasser. Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Metallchloriden.

Dimethylarsen-Kupferchlorür (5), $2(CH_3)_2AsCl \cdot Cu_2Cl_2$. Körniges Pulver.

Dimethylarsen-Platinchlorid (7), $2(CH_3)_2AsCl \cdot PtCl_4$. Rother Niederschlag. Aus seiner wässrigen Lösung krystallisiren Nadeln der Verbindung $(CH_3)_4As_2OPtCl_2 \cdot H_2O$, welche bei 164° 1 Mol. Wasser verliert. Durch Einwirkung von Bromnatrium, Jodnatrium, salpetersaurem resp. schwefelsaurem Silber auf die Verbindung $(CH_3)_4As_2O \cdot PtCl_2$ entstehen den Säuren entsprechende Salze, welche sämmtlich gut krystallisiren.

Dimethylarsenbromid (4, 8), $(CH_3)_2AsBr$. Gelbes, dem Chlorid ähnliches Oel.

Dimethylarsenjodid (4, 8), $(CH_3)_2AsJ$. Dünnflüssiges Oel von ekelerregendem Geruch, welches bei 160° siedet. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Dimethylarsenfluorid (4), $(CH_3)_2AsFl$. Widerlich riechende Flüssigkeit, welche Glas corrodirt.

Dimethylarsencyanid (4), $(CH_3)_2AsCN$. Grosse, glänzende Prismen, welche bei 33° schmelzen. Siedet bei 140° und ist leicht sublimirbar. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sehr giftig.

Dimethylarsenoxyd, Kakodyloxyd, Alkarsin (3, 4), $(CH_3)_4As_2O$. Dasselbe bildet sich neben Kakodyl bei der Destillation von arseniger Säure mit Kaliumacetat:

$$4CH_3COOK + As_2O_3 = (CH_3)_4As_2O + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

Es wurde bereits 1760 von CADET beobachtet, und von BUNSEN zuerst rein dargestellt.

Zur Darstellung (3, 4) wird ein Gemenge von gleichen Theilen arseniger Säure und entwässertem essigsaurem Kali (etwa 1·5 Kilo) destillirt und das Destillationsprodukt in Wasser geleitet. Man trennt unter Vermeidung von Luftzutritt die aufschwimmende Wasserschicht von dem schwereren Oel, übergiesst mit rauchender Salzsäure, setzt Sublimat hinzu und destillirt das entstandene Dimethylarsen-Quecksilberchlorid, $(CH_3)_4As_2O \cdot 2HgCl_2$, mit rauchender Salzsäure. Das übergehende Dimethylarsenchlorid wird durch Destillation mit Kalilauge (1) in Dimethylarsenoxyd übergeführt.

Wasserhelles, widrig riechendes Oel, welches bei —25° zu glänzenden Krystallschuppen erstarrt und bei 150° unzersetzt siedet. Dampfdichte = 7·55 (bei 7·82). In Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Spec. Gew. = 1·462 bei 15°. Schwache Base, welche mit starken Säuren salzartige Verbindungen liefert.

Dimethylarsenoxyd, Quecksilberchlorid (1), $(CH_3)_4As_2O \cdot 2HgCl_2$, dessen Darstellung schon besprochen wurde, krystallisirt in glänzenden Schuppen oder rhombischen Tafeln. Löslich in 476 Thln. kaltem und 28·8 Thln. heissem Wasser. In heissem Alkohol leicht löslich. Das entsprechende

Bromid, $(CH_3)_4As_2O \cdot 2HgBr_2$, ist ein krystallinisches Pulver.

Dimethylarsenoxychlorid (4), $(CH_3)_4As_2O \cdot 6(CH_3)_2AsCl$. Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Dampfdichte — 5·46 (½ der ber.).

Dimethylarsenoxybromid (4), $(CH_3)_4As_2O \cdot 6(CH_3)_2AsBr$. Gelbliche, rauchende Flüssigkeit.

Dimethylarsenoxyjodid (4), $(CH_3)_4As_2O \cdot 6(CH_3)_2AsJ$. Rhombische, unter 100° schmelzende Tafeln. Können sich schon an der Luft entzünden.

Dimethylarsensulfid (4), $(CH_3)_4As_2 \cdot S$, durch Destillation von Dimethylarsenchlorid mit Bariumsulfhydrat dargestellt, ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von widrigem Geruche.

Die Kupferverbindung, $(CH_3)_4As_2S \cdot 3CuS$, krystallisirt in glänzenden Octaëdern.

Dimethylarsendisulfid (6), $(CH_3)_4As_2S_2$, krystallisirt in grossen, wasserhellen, rhombischen, bei 50° schmelzenden Tafeln.

Dimethylarsensäure, Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO \cdot OH$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation von Arsendimethyloxyd oder Arsendimethyl mit Qnecksilberoxyd (6). Krystallisirt aus Alkohol in schiefen, rhombischen Säulen, welche bei 200° schmelzen und an feuchter Luft zerfliessen. In Wasser leicht löslich. Sie ist sehr beständig, wird z. B. durch Salpetersäure, Königswasser und Kaliumpermanganat nicht verändert. Einbasische Säure, deren giftige Salze (9) meist amorph und in Wasser leicht löslich sind. Verbindet sich auch mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren.

Silbersalz, $(CH_3)_2AsOOAg$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. $(CH_3)_2As \cdot O_2Ag \cdot 2(CH_3)_2AsO_2H$. Nadeln. $(CH_3)_2AsO_2Ag + NO_3Ag$. Glänzende Blättchen.

Salzsäureverbindung (6), $(CH_3)_2AsO_2H \cdot HCl$. Blätterige, sehr zerfliessliche Krystalle. Zerfällt durch Wasser sofort in Dimethylarsensäure und Salzsäure.

Bromwasserstoffverbindung (6), $(CH_3)_2AsO_2H \cdot HBr$. Syrup.

Fluorwasserstoffverbindung (6), $(CH_3)_2AsO_2H \cdot HFl$. Prismatische Krystalle.

Dimethylarsentrichlorid (1), $(CH_3)_2AsCl_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylarsensäure und durch Einwirkung von Chlor auf Dimethylarsenchlorid. Krystallisirt aus Aether in wasserhellen Säulen, welche an der Luft rauchen. Zerfällt bereits bei 40° in Chlormethyl und Arsenmethylchlorid. Durch Wasser entstehen Salzsäure und Dimethylarsensäure. Dem Trichlorid entspricht ein Chlorobromid, $(CH_3)_2AsClBr_2$, und Trijodid, $(CH_3)_2AsJ_3$, beide sehr zersetzlich.

Dimethylthioarsensäure (6), $(CH_3)_2AsSSH$. Die Säure ist unbekannt. Die Salze entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dimethylarsensaure Salze und durch Einwirkung von Metallsalzen auf Dimethylarsendisulfid. Einbasisch. Das Blei-, Antimon und Wismuthsalz sind krystallinisch.

Trimethylarsen, $(CH_3)_3As$. Dasselbe wird am besten durch Destillation von Tetramethylarsoniumjodid (10) oder von dessen Doppelsalzen (10) mit Jodcadmium resp. Jodzink und Kalilauge dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium und von Zinkmethyl auf Arsentrichlorid (11). Flüssigkeit, welche unter 100° siedet und sich direkt mit Halogenen, Sauerstoff, Schwefel, Jodmethyl etc. vereinigt. Die Jodverbindung, $(CH_3)_3AsJ_2$, zerfällt bei der Destillation (13) in Jodmethyl und Dimethylarsenjodid.

Tetramethylarsoniumverbindungen, Tetramethylarsoniumjodid, $(CH_3)_4AsJ$, entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium (8) neben Dimethyl- und Trimethylarsen. Bildet sich auch durch Vereinigung von Trimethylarsen mit Jodmethyl. Krystallisirt aus Jodmethyl in glänzenden Tafeln. Mit Jod entsteht

Tetramethylarsoniumtrijodid (13), $(CH_3)_4AsJ_3$. Braune Nadeln.

Tetramethylarsoniumjodid-Arsentrijodid (12), $(CH_3)_4AsJ \cdot AsJ_3$. Orangerothe, glänzende Nadeln.

Jodcadmiumsalz, $2(CH_3)_4AsJ \cdot CdJ_2$, und Jodzinksalz, $2(CH_3)_4AsJ \cdot ZnJ_2$, entstehen durch Erhitzen von Arsencadmium resp. Arsenzink mit Jodmethyl und hrystallisiren in weissen Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefern sie Trimethylarsen.

Tetramethylarsoniumoxydhydrat (8), $(CH_3)_4AsOH$, aus dem Jodid mit Silberoxyd dargestellt, krystallisirt in sehr zerfliesslichen Tafeln. Reagirt stark alkalisch und bildet leicht Salze.

Pentamethylarsen? (14), $(CH_3)_5As$, bildet sich neben Trimethylarsen bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodid. Flüssig. Jod regenerirt das Tetramethylarsoniumjodid unter Abspaltung von Jodmethyl, Salzsäure bildet das Chlorid und Methan.

$$(CH_3)_5As + HCl = (CH_3)_4AsCl + CH_4.$$

Methylantimonverbindungen.*)

Trimethylantimon (1), $(CH_3)_3Sb$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonnatrium.

Zur Darstellung (1, 2) wird Antimonnatrium (1 Thl. Natrium, 4 Thle. Antimon) mit dem gleichen Vol. Sand gemischt, in einer Kohlensäureatmosphäre mit Jodmethyl übergossen, im Kohlensäurestrom destillirt und das in der Vorlage vorhandene Tetramethylantimonjodid über Antimonkalium destillirt.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruche, welche bei 80·6° siedet. Spec. Gew. = 1·523 bei 15°. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft oxydirbar, aber nur in grösserer Menge selbst

*) 1) LANDOLT, Ann. 78, pag. 91; 84, pag. 44. 2) Ders., Jahresber. 1861, pag. 569. 3) BUCTON, Jahresber. 1863, pag. 470. 4) Ders., Jahresber. 1860, pag. 374.

entzündlich. Vereinigt sich mit Chlor und Brom unter Feuererscheinung. Die alkoholische Lösung reducirt Gold-, Silber- und Quecksilbersalze.

Chlorid (1), $(CH_3)_3SbCl_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf die Lösung des Trimethylantimons in Schwefelkohlenstoff dargestellt, krystallisirt aus Wasser in hexagonalen Tafeln. $(CH_3)_3SbCl_2 + CH_3HgCl$ (3), entsteht aus Antimontrichlorid und Methylquecksilber.

Bromid (1), $(CH_3)_3SbBr_2$. Hexagonale Krystalle.

Jodid (1, 4), $(CH_3)_3SbJ_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen.

Trimethylantimonoxyd (1), $(CH_3)_3SbO$, entsteht durch Zersetzung des Jodids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit Baryt.

Krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Masse. Bildet Salze und Doppelsalze.

Salpetersaures Salz, $(CH_3)_3Sb(NO_3)_2$. Dünne Krystallblättchen.

Schwefelsaures Salz, $(CH_3)_3Sb{\cdot}SO_4$, aus dem Jodid mittelst schwefelsauren Silbers dargestellt, bildet undeutlich krystallinische Krusten.

Oxychlorid, $(CH_3)_3SbCl_2{\cdot}(CH_3)_3SbO$. Glänzende Octaëder, in Wasser und Alkohol löslich.

Oxybromid, $(CH_3)_3SbBr_2{\cdot}(CH_3)_3SbO$. Octaëder.

Oxyjodid, $(CH_3)_3SbJ_2{\cdot}(CH_3)_3SbO$. Gelbe Octaëder.

Tetramethylantimoniumoxydhydrat (1), $(CH_3)_4SbOH$, aus dem Jodid mit Silberoxyd dargestellt, ist eine weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse, welche z. Th. unzersetzt sublimirt. Starke, dem Aetzkali ähnliche Base; fällt z. B. Bariumsalze.

Tetramethylantimoniumjodid (1), $(CH_3)_4Sb{\cdot}J$, dessen Darstellung schon besprochen wurde, krystallisirt in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Löst sich bei 23° in 3·3 Thln. Wasser.

Chlorid (1), $(CH_3)_4SbCl$. Hexagonale Tafeln. Bromid $(CH_3)_4SbBr$, dem vorigen ähnlich.

Salpetersaures Salz, $(CH_3)_4SbNO_3$. Dem Salpeter ähnliche Krystalle.

Schwefelsaures Salz, $(CH_3)_4SbSO_4H$. Vierseitige, in Wasser leicht lösliche Tafeln. $2(CH_3)_4Sb{\cdot}SO_4 + 5H_2O$. Krystalle, anscheinend rhombisch.

Tetramethylantimon (4), $(CH_3)_4Sb$, und Pentamethylantimon (4), $(CH_3)_5Sb$, entstehen aus Trimethylantimonjodid und Zinkmethyl. Ersteres siedet bei 86—96°, letzteres bei 96—100°.

Methylwismuthverbindungen.*)

Methylwismuthchlorid, CH_3BiCl_2, entsteht durch Einwirkung von Trimethylwismuth auf Wismuthtrichlorid in Eisessiglösung. Gelblichweisse Blättchen, welche bei 242° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Aether unlöslich.

Methylwismuthbromid, CH_3BiBr_2, analog dem vorigen dargestellt, ist ein gelbes, bei 214° schmelzendes Pulver.

Methylwismuthjodid, CH_3BiJ_2, wird aus Trimethylwismuth und Jodmethyl dargestellt. Ziegelrothe, im auffallenden Lichte grüne Krystalle, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Methylwismuthoxyd, CH_3BiO. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Methylwismuthbromid-Bromzink. Entzündet sich beim geringsten Erwärmen. Giebt mit Schwefelwasserstoff eine Schwefelverbindung.

---

*) 1) MARQUARDT, Ber. 20, pag. 1516; 21, pag. 2036.

Dimethylwismuthchlorid, $(CH_3)_2BiCl$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf die Lösung von Trimethylwismuth in Petroläther. Weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei gelindem Erwärmen verbrennt. Schmilzt unter Luftabschluss bei 116°.

Dimethylwismuthbromid, $(CH_3)_2BiBr$. Weisses Pulver, bei gewöhnlicher Temperatur beständig, beim Erwärmen leicht entzündbar.

Dimethylwismuthhydroxyd, $(CH_3)_2BiOH$, aus Dimethylwismuthbromid-Bromzink und Wasser dargestellt, ist eine krystallinische, selbstentzündliche Masse.

Trimethylwismuth, $(CH_3)_3Bi$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Wismuthbromid. Wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Raucht an der Luft. Spec. Gew. = 2·30 bei 18°. Siedet im indifferenten Gasstrom bei 110°. Dampfdichte = 9·1 (ber. 8·75). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerer Berührung mit demselben. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Explodirt beim Erhitzen an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether etc.

Bortrimethyl (5), $B(CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Borsäureäther:

$$2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2.$$

Gas von unerträglichem, stechendem Geruche, welches bei —10° und 3 Atmosphärendruck fest wird. Spec. Gew. = 1·9108. Bildet mit Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien Verbindungen.

Siliciumtetramethyl (6), $Si(CH_3)_4$, aus Zinkmethyl und Chlorsilicium dargestellt, siedet bei 30—31°.

Metallmethylverbindungen.*) Dieselben sind nach dem Alphabet geordnet.

Aluminiummethyl (1), $Al(CH_3)_3$. Durch Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Aluminium bei 100° dargestellt, ist eine bei 130° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt. Selbstentzündlich. Dampfdichte = 2·80 bei 240° (ber. 2·5).

Bleimethylverbindungen.

Bleitrimethylchlorid (2), $(CH_3)_3PbCl$, entsteht durch Erwärmen von Bleitetramethyl mit concentrirter Salzsäure. Seideglänzende, sublimirbare Nadeln. In siedendem Wasser reichlich löslich, noch reichlicher im kochenden Alkohol.

Bleitrimethylbromid (2), $(CH_3)_3PbBr$. Seideglänzende Nadeln.

Bleitrimethyljodid (2), $(CH_3)_3PbJ$. Stechend riechende Nadeln.

Bleitetramethyl (2, 3), $(CH_3)_4Pb$, wird durch Behandeln von Bleidichlorid mit Zinkmethyl oder von Bleinatrium mit Jodmethyl dargestellt. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, welche bei 110° siedet. Spec. Gew. = 2·03 bei 0°. Dampfdichte = 9·5 (ber. 9·25).

Quecksilbermethylverbindungen.

Quecksilbermethylchlorid (4, 5, 13), CH_3HgCl, entsteht neben Methan bei

*) 1) Bucton und Odling, Ann. Suppl. 4, pag. 112. 2) Cahours, Ann. 122, pag. 67. 3) Butlerow, Jahresber. 1863, pag. 476. 4) Bucton, Ann. 108, pag. 103. 5) Schröder, Ber. 12, pag. 563. 6) Sakurai, Soc. 41, pag. 360; Ber. 15, pag. 2737. 7) Ders., Ber. 13, pag. 2088. 8) Ders., Soc. 39, pag. 488; Ber. 14, pag. 2684. 9) Strecker, Ann. 92, pag. 79. 10) Otto, Zeitschr. Ch. 1870, pag. 25. 11) Frankland, Ann. 85, pag. 361. 12) Frankland und Duppa, Ann. 130, pag. 118. 13) Seidel, Journ. pr. Chem. 29, pag. 135. 14) Cahours, Ann. 114, pag. 367 u. ff. 15) Hjortdahl, Jahresber. 1880, pag. 939. 16) Ladenburg, Ann. Suppl. 8, pag. 77. 17) Frankland, Ann. 85, pag. 346; 111, pag. 62. 18) Butlerow, Ann. 144, pag. 2; Ladenburg, Ann. 172, pag. 147. 19) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. 35, pag. 569. 20) Ladenburg, Ann. 173, pag. 148.

der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Quecksilberdimethyl. Krystallisirt in Blättchen, welche bei 170° schmelzen. Spec. Gew. = 4·063.

Quecksilbermethyljodid (11), CH_3HgJ, entsteht durch direkte Vereinigung von Quecksilber mit Jodmethyl unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Sublimirbare, bei 142° schmelzende Blättchen. Beim Behandeln mit salpetersaurem Silber entsteht

Salpetersaure Salz (9), CH_3HgNO_3. Bei 100° schmelzende Blättchen.

Essigsaures Salz (10), $CH_3HgCOOCH_3$, entsteht aus Quecksilberdimethyl und concentrirter Essigsäure bei 120—130°. Rhombische, bei 142—143° schmelzende Tafeln.

Quecksilberchlormethyljodid (6), CH_2ClHgJ, entsteht beim Kochen äquivalenter Mengen von Quecksilberjodmethyljodid mit Quecksilberchlorid und Alkohol. Seideglänzende, bei 129° schmelzende Tafeln.

Quecksilberjodmethyljodid (7), CH_2JHgJ, aus Methylenjodid und Quecksilber dargestellt, krystallisirt aus Jodmethylen. Schmilzt bei 108—109°.

Quecksilberdimethyl (14), CH_3HgCH_3, entsteht durch Einwirkung von 10 Thln. Jodmethyl und 1 Thl. Essigäther auf Natriumamalgam und durch Destillation von Quecksilbermethyljodid mit festem Cyankalium. In Wasser fast unlösliche, bei 93—96° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 3·069. Wird von Kaliumpermanganat zu Quecksilbermethyloxydhydrat (13), CH_3HgOH, oxydirt. Quecksilberdimethyl ist sehr giftig.

Quecksilbermethylenjodid (8), $JHgCH_2HgJ$, aus Jodmethylen und Quecksilber dargestellt, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, gegen 230° unter Zersetzung schmelzend.

Quecksilberjodoform (8), $CH(HgJ)_3$. Gelber, aus Jodoform, Alkohol und Quecksilber entstehender Körper.

Zinkmethylverbindungen.

Zinkmethyl (12, 17), CH_3ZnCH_3, entsteht durch Destillation des bei Einwirkung von Jodmethyl auf Zink erhaltenen Methylzinkjodids, CH_3ZnJ.

$$2CH_3ZnJ = (CH_3)_2Zn + ZnJ_2.$$

Bildet sich auch beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Zink auf 120°.

Zur Darstellung (18) bringt man 120 Thle. Jodmethyl, 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam in einen Kolben mit Kühler, welcher mit einem ungefähr 40 Centim. unter Quecksilber befindlichen Abzugsrohr versehen ist. Man erhitzt zuerst auf 45°, dann auf 90°, bis die Masse erstarrt ist und destillirt in einer Kohlensäureatmosphäre im Oelbade ab. Oder man erhitzt ein Gemenge (19) von 9 Thln. Zinkspänen und 1 Thl. Kupferpulver in einem Glaskolben, giebt nach dem Erkalten Jodmethyl hinzu, erwärmt im Wasserbade und destillirt wie oben im Oelbade ab. Apparat: siehe KAULFUSS (Ber. 20, pag. 3104).

Farblose, bei 46° siedende Flüssigkeit von intensivem, unangenehmen Geruche, welche sich an der Luft entzündet. Spec. Gew. = 1·386 bei 10·5°. Wird durch Wasser in Methan und Zinkoxydhydrat zerlegt. $CH_3ZnOC_2H_5$, schöne Krystalle, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Orthokieselsäureäther neben $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ entstehend (20).

Zinnmethylverbindungen.

Zinndimethyloxyd (14), $(CH_3)_2SnO$, aus Zinndimethyljodid mittelst Ammoniak dargestellt, ist ein weisses, amorphes Pulver. Löst sich leicht in Säuren unter Bildung von Salzen des Zinndimethyls.

Schwefelsaures Salz, $(CH_3)_2SnSO_4$. Trimetrische Krystalle. Das ameisensaure, essigsaure und buttersaure Salz sind ebenfalls krystallinisch.

Chlorid (14), $(CH_3)_2SnCl_2$. Rhombische Prismen, welche bei 90° schmelzen. Siedet bei 188—190°.

Platindoppelsalz, $(CH_3)_2SnCl_2 \cdot PtCl_4 + 7H_2O$. Rhombische Krystalle (15).

Bromid, $(CH_3)_2SnBr_2$. Farblose Prismen. Siedet bei 208—210°.

Zinndimethyljodid (14), $(CH_3)_2SnJ_2$. Ausgangsmaterial der Zinndimethylverbindungen, entsteht beim Erhitzen von Zinn mit Jodmethyl auf 150° und scheidet sich aus Aetheralkohol in gelben, monoklinen Prismen ab. Schmilzt bei 30° und siedet bei 228°. Spec. Gew, = 2·872 bei 22°.

Zinntrimethyloxydhydrat (14), $(CH_3)_3SnOH$, entsteht durch Behandlung von Zinntrimethyljodid mit Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche unzersetzt flüchtig sind. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bildet leicht Salze.

Schwefelsaures Salz (15), $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$. Rhombische Krystalle.

Ameisensaures Salz, $(CH_3)_3Sn \cdot COOH$. Sublimirbare Prismen.

Essigsaures Salz, $(CH_3)_3SnCH_3CO_2$. Gleicht dem vorigen.

Zinntrimethyljodid (14, 16), $(CH_3)_3SnJ$, entsteht neben Zinntetramethyl beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zinnnatrium auf 120° und durch Einwirkung von Jod auf Zinntetramethyl. Siedet bei 170°. Spec. Gew. = 2·1432 bei 0°; 2·1096 bei 18°. Vereinigt sich mit Ammoniak zu $(CH_3)_3SnJ \cdot 2NH_3$, welches in Prismen krystallisirt.

Zinntetramethyl (14, 16), $(CH_3)_4Sn$. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 78° siedet Spec. Gew. = 1·3138 bei 0°. A. Weddige.

Milch.*) Die Milch ist die von den weiblichen Säugethieren ausgeschiedene Flüssigkeit, welche den neugeborenen Jungen als erste Nahrung bestimmt ist.

*) 1) Benno Martiny, Die Milch, ihr Wesen und ihre Verwerthung (Danzig 1871). 2) Fleischmann, Das Molkereiwesen (Braunschweig 1875). 3) W. Kirchner, Handb. der Milchwirthschaft (Berlin 1886), II. Aufl. 4) Fürstenberg, die Milchdrüse der Kuh (Leipzig 1868). 5) Voit, Zeitschr. f. Biol. V. (1869), pag. 140. 6) Rauber, Ueber den Ursprung der Milch (Leipzig 1879). 7) Heidenhain, vergl. Hermann, Handb. d. Physiol. V., 1. Th. (Leipzig 1883), pag. 374—406. 8) Recknagel, Milchzeitung 12 (1883), pag. 419, 437. 9) Fleischmann, Landwirth. Versuchsstationen 17, pag. 251. 10) Soxhlet, Landw. Versuchsstationen 19, pag. 144. 11) Valentin, Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. 19 (1879), pag. 78. 12) Jörgensen, Landw. Jahrbücher, Bd. 11 (1882), pag. 699. 13) Soxhlet, Journ. pr. Chem. (N. F.), Bd. 6 (1873), pag. 1. 14) Fleischmann, Berichte über die Wirksamkeit der milchwirthsch. Versuchsstation und des Molkerei-Instituts Raden 1877—1885 (Rostock). 15) Schrodt, Jahresberichte der milchwirtsch. Versuchsstation zu Kiel 1877—1887 (Kiel). 16) Fleischmann, Der Stand der Prüfung der Kuhmilch (Darmstadt 1885), pag. 9. 17) Marchand, Thierchem. Jahresbericht 9, pag. 137. 18) Fleischmann, ebendas. 10, pag. 216 od. Milchztg. 10, pag. 7. 19) Porteile, Landwirthsch. Versuchsstationen 27., pag. 133. 20) Vieth, Thierchem. Jahresber. 15, pag. 189 od. Milchztg. 14 (1885), pag. 449. 21) Fleischmann, Journ. f. Landw. 33 (1885), pag. 251. 22) E. Wolff, Die Ernährung der landw. Nutzthiere (Berlin 1876), pag. 507—529. 23) Leo Liebermann, Lieb. Ann. 181, (1876), pag. 90, 103. 24) Hammarsten, Ztschr. f. physiol. Chemie 7 (1882/83), pag. 227. 25) Sebelien, Ztschr. f. physiol. Chemie 9 (1885), pag. 445; 13 (1888), pag. 135. 26) Emmerling, Biederm. Centralbl. J. 17, pag. 861. 27) Millon u. Commaille, Compt. rend. 59 (1864), pag. 301, 396. 28) Kirchner, Beiträge zur Kenntniss der Kuhmilch (Dresden 1877), pag. 55, 43. 29) Hammarsten, Thierchem. Jahresber. 6, pag. 13. 30) Schmidt-Mülheim, Pflüger's Arch. 28, pag. 287. 31) Hofmeister, Ztschr. f. physiol. Chemie 2 (1878/79), pag. 288. 32) Dogiel, Ztschr. f. physiol. Chemie 9 (1885), pag. 591. 33) J. Schmidt, Thierchem. Jahresbericht 14, pag. 175. 34) Engström, Milchztg. 1879, pag. 663. 35) Musso, Thierchem. Jahresbericht 13, pag. 151. 36) Schmidt-Mülheim, Pflüger's Archiv, Bd. 30, pag. 379. 37) Gmelin, Handbuch d. Chemie, Bd. 8 (1858), pag. 265. 38) Lefort, Compt. rend. 62 (1866), pag. 190. 39) Vogel,

Dieselbe besteht im Wesentlichen aus Wasser, Fett, Caseïn, Eiweiss, Milchzucker und Salzen.

Jahresber. der Chemie (1867), pag. 932. 40) BOUCHARDAT u. QUEVENNE, du lait (Paris 1857). 41) WYNTER-BLYTH, Thierchem. Jahresber. 9, pag. 138. 42) LATSCHENBERGER, Thierchem. Jahresber. 14, pag. 222. 43) MUSSO, ebendas. 7, pag. 168. 44) RITTHAUSEN, J. pr. Ch. (N.F.) 15, pag. 329. 45) FLEISCHMANN, Berichte etc. (vergl. No. 14), 1881, (Rostock 1882) pag. 36. 46) SCHRODT u. HANSEN, landwirthsch. Versuchsstationen 31 (1885), pag. 55. 47) FLEISCHMANN in DAMMER's illustrirtes Lexicon der Verfälschungen, (Leipzig 1885), Artikel Milch, pag. 580 bis 595. 48) F. SCHMIDT, Journ. f. Landw. 26 (1878), pag. 405. 49) H. ROSE, Ausführl. Handb. d. analyt. Chemie II, (Braunschweig 1851), pag. 781. 50) FRESENIUS, Anleit. z. quant. chem. Analyse (Braunschw. 1877—87), pag. 636. 51) HOPPE-SEYLER, VIRCHOW's Archiv 17 (1859), pag. 417. 52) SETSCHENOW, Ztschr. f. ration. Medicin, 3. Reihe 10 (1861), pag. 285. 53) PFLÜGER, Archiv f. d. ges. Physiol. 2 (1869) pag. 166. 54) HUEPPE, Mitth. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte, Berlin 1884, 2. Bd., pag. 309. 55) RICHET, Compt. rend. 88 (1879), pag. 750. 56) SOXHLET, nach einem Refer. über die Münchener Ausstellung 1884 von H. VON PETER, Landw. Wochenbl. f. Schlesw.-Holst. 1884, No. 45, pag. 570. 57) SOXHLET, Thierchem. Jahresber. 6 (1876), pag. 117. 58) C. SCHWALBE, Centralbl. f. d. med. Wissensch., Bd. 10 (1872), pag. 66. 59) AUG. VOGEL, Thierchem. Jahresber. 4 (1874), pag. 162. 60) RICHET, Compt. rend. 86 (1878), pag. 550. 61) VON KLENZE, Handb. d. Käsereitechnik, Bremen 1884. 62) AL. MÜLLER, Landw. Versuchsstationen, Bd. 8, pag. 394. 63) FLEISCHMANN u. SACHTLEBEN, Milchztg. 10 (1881) pag. 381. 64) SCHREINER, Thierchem. Jahresber. 8, pag. 146. 65) ARNOLD, Archiv für Pharm. 19, pag. 41. 66) SEMBRITZKI, PFLÜGER's Archiv 37 (1885), pag. 460. 67) ZAHN, PFLÜGER's Archiv 2 (1869), pag. 598, 3 pag. 74. 68) L. HERMANN, PFLÜGER's Archiv 26 (1881), pag. 442. 69) VIETH, Thierchem. Jahresber. 10, pag. 203. 70) MUSSO, Ztschr. f. analyt. Ch. 16, pag. 413. 71) EUGLING, Forschungen a. d. Gebiet d. Viehhaltung (Bremen 1878/80), pag. 92. 72) LEOP. VON BUCH, Reise durch Norwegen und Lappland (Berlin 1810), Bd. II, pag. 163. 73) DIETZELL, Ztschr. landw. Ver. Bayern (München 1882) pag. 511. 74) SOXHLET, Thierchem. Jahresber. 6, pag. 118. 75) AD. MAYER, Milchztg. 1882, pag. 321. 76) Privatmitth. des Herrn DRENCKHAN-Stendorf. 77) TOLLENS Vierteljahresschrift f gerichtl. Med., N. F. XXXVIII 2, pag. 380. 78) FLEISCHMANN u. MORGEN, Landw. Versuchsstationen 28, pag. 321. 79) MUNCK, Thierchem. Jahresber. 11, pag. 174. 80) BAGINSKY, ebendas. 13, pag. 175. 81) H. STRUVE, Ber. 17 (1884), pag. 314, 1364. 82) ED. KERN, Biolog. Centralbl. II., pag. 137. 83) KRANNHALS, Thierchem. Jahresber. 14, pag. 191. 84) HACCIUS, Michztg. 14 (1885), pag. 19, 209. 85) BIEL, Thierch. Jahresber. 15, pag. 193. 86) GMELIN, Handb. d. Chemie (Heidelberg 1858) Bd. VIII, pag. 246 bis 273. 87) DOREMUS, Milchztg. 10, No. 31. 88) GUNNING, Thierchem. Jahresber. I, pag. 128. 89) PURDIE, Ber. Ref. 18, pag. 575. 90) FLEISCHMANN, Thierchem. Jahresber. 11, pag. 168; 13, pag. 178. 91) VÖLCKER, ebendas. 11, pag. 168. 92) WEISKE u. KENNEPOHL, J. f. Landw. 29 (1881), pag. 451 93) SCHRODT, Landw. Versuchsstationen 23, pag. 311. 94) MOSER u. SOXHLET, Thierch. Jahresber. VIII, pag. 152. 95) VIETH, Landw. Versuchsstationen 31, pag. 353. 96) BIEL, Thierchem. Jahresber. 4, pag. 166. 97) CHATIN u. DRAGENDORF, J. f. Land. 1869 Suppl.-Heft, und 1867. 98) POEHL, Thierchem. Jahresber. 13, pag. 153. 99) HENZOLD, Milchztg. 1886 No. 27. 100) VIETH, Forsch. a. d. Geb. d. Viehhaltung (Bremen 1885) II, pag. 163. 101) RADENHAUSEN, Ztschr. physiol. Chemie 5 (1881) pag. 13. 102) E. PFEIFFER, Thierchem. Jahresber. 13, pag. 163. 103) SCHUKOWSKI, Ztschr. f. Biol. 9 (1873) pag. 432. 104) FORSTER, Ber. 14, (1881), pag. 591. 105) GMELIN, Handb. d. Chemie 8 (1858), pag. 266, 265. 106) TOLMATSCHEFF, HOPPE-SEYLER, med. chem. Unters. II (Berlin 1867) pag. 272. 107) CHRISTENN, Landw. Versuchsstationen 20, pag. 439. 108) STRUVE, J. pr. Chemie (N. F.) 27 (1883) pag. 249. 109) BIEDERT, VIRCHOW's Archiv 60 (1874), pag. 352. 110) LANGGAARD, VIRCHOW's Archiv 65 pag. 1. 111) DOCHMANN, Thierchem. Jahresber. 11, pag. 191. 112) E. PFEIFFER, Ztschr. analyt. Chemie 22, pag. 14. 113) KEMMERICH, PFLÜGER's Archiv II, (1869) pag. 401. 114) L. F. NILSON, BIEDERMANN's Centralbl. f. Agrik. Ch. 17, (1888), pag. 171. 115) FLEISCHMANN, J. f. Landw. 33, (1885), pag. 251. 116) Milchwirthschaftl. Taschenbuch von MARTINY (Bremen 1886 ff.), pag. 74. 117) MARCHAND DE FÉCAMP, vgl. 1) pag. 169. 118) SCHMIDT u. TOLLENS, Journ. f. Landw. 26

1. Die Kuhmilch nimmt in Folge ihrer volkswirthschaftlichen Bedeutung die erste Stelle unter den Milcharten ein und ist daher am eingehendsten studirt. Als Handbücher, welche alle Verhältnisse der Entstehung, Zusammensetzung, Verarbeitung der Kuhmilch eingehend behandeln, sind zu nennen jene von MARTINY (1), FLEISCHMANN (2), KIRCHNER (3). Das letztere sucht besonders den praktischen Bedürfnissen der Gegenwart gerecht zu werden.

Eine gute Beschreibung der Milchdrüse verdanken wir FÜRSTENBERG (4), die Frage der Entstehung der Milch wurde u. A. theilweise auf experimentellem Wege von VOIT (5), RAUBER (6), HEIDENHAIN (7) behandelt.

Die Milch, das Secret der Milchdrüse, bildet eine weisse, undurchsichtige Flüssigkeit von süsslichem Geschmack, der zuweilen, besonders in der »kuhwarmen« Milch, an die Hautausdünstung gesunder Kühe erinnert.

Das spec. Gewicht der Mischmilch normal gehaltener Kühe beträgt im Allgemeinen bei 15° 1·028—1·0345, während in seltenen Fällen und bei der Milch einzelner Kühe dasselbe auf 1·0263 sinken und auf 1·0380 steigen kann. Die meisten Bestimmungen fallen in die Grenzen von 1·030—1·033 (3).

Beim Abkühlen vergrössert sich das spec. Gew. der Milch. Nach FLEISCHMANN (2) beträgt die Vergrösserung innerhalb der Grenzen von 25—15° bei der Abkühlung um je 5° im Mittel etwa 0·001, ist übrigens nicht constant sondern von dem Gehalt der Milch an Trockensubstanz abhängig. Es ist üblich, das spec. Gewicht der Milch auf die Temperatur von 15° zu reduciren (vergl. Milchanalyse).

Wird frisch gemolkene Milch abgekühlt, so zeigt dieselbe bei Erhaltung auf constanter Temperatur nach mehreren Stunden eine sehr geringe Zunahme des specifischen Gewichts, eine Verdichtung, welche z. B. bei 15° in 12 Stunden 0·0005 betrug. RECKNAGEL (8) erklärt die Erscheinung durch ein Nachquellen des Caseïns.

Ein Dichtigkeitsmaximum über 1° besitzt die Milch nicht, sondern sie beginnt erst, wenn sie über den Gefrierpunkt gekühlt ist, sich stark auszudehnen (9).

Die Zähflüssigkeit (Viscosität) der Milch ist eine Function der Temperatur. Sie nimmt beim Erwärmen ab und zwar nach SOXHLET (10) verhältnissmässig rascher als die Viscosität des Wassers.

Die specifische Wärme der Milch liegt, etwas wechselnd mit der Zusammensetzung, nahe bei 0·847 (9).

Der Brechungsindex der Kuhmilch, ermittelt mit dem ABBE'schen Refractometer, beträgt 1·35 (11). Bei 23 Milchproben schwankte derselbe von 1·347—1·3515 (12). Da der Index nur von dem Milchserum, nicht von den Fettkügelchen abhängt, so gab ganze Milch denselben Index, wie Magermilch. Der Index der durch Lab hergestellten Molken betrug bei 29 Proben 1·3465 bis 1·3433. Ein Zusatz von 10% Wasser zur Milch oder zu den Molken hatte in der Mehrzahl der Fälle zur Folge, dass der Brechungsindex unter den angegebenen Minimalgrenzen lag.

(1878), pag. 361, 401. 119) SOXHLET, Ztschr. landw. Verein Bayern (München) 1880 pag. 659, 1882 pag. 18; Thierchem. Jahresber. 10, pag. 196. 120) EUGLING u. VON KLENZE, Milchztg. 1887, No. 27. 121) FESER, Werth der bestehenden Milchproben, München 1866. 122) DU ROI, Forsch. a. d. Geb. d. Viehhaltung (Bremen 1880), I, pag. 326. 123) KREUSLER, Landw. Versuchsstationen 31, pag. 248—277. 124) RITTHAUSEN u. SETTEGAST, J. pr. Ch. (N.F.) 16, pag. 238. 125) HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. und pathol. Analyse, Berlin 1883, pag. 491, 492. 126) STEN-STENBERG, Thierch. Jahresber. VII, pag. 169. 127) HOPPE-SEYER, vgl. No. 125 pag. 486. 128) SCHMIDT-MÜHLHEIM, PFÜGER's Archiv 28, pag. 243. 129) E. PFEIFFER, Ztschr. anal. Ch. 22, pag. 14. 130) J. LEHMANN, LIEB. Ann. 189, (1877), pag. 358. 131) SOXHLET, Journ. pr. Chem. (N, F.) 21 (1880), pag. 227. 132) HOPPE-SEYLER, vergl. No. 125, pag. 498. 133) MENDES DE LEON, Naturf. 21 (Tübing. 1888) No. 7. 134) VIETH, Milchztg. 1886, No. 9. 135) HENCKEL nach einer Mitth. von SOXHLET in der Gesellschaft f. Morpholologie u. Physiol. (München 1888), Sep.-Abz.

Die Reaction der Milch wird bedingt durch das gleichzeitige Vorhandensein von Monophosphaten neben Biphosphaten und ist in Folge dessen, wie zuerst SOXHLET (13) gezeigt hat, eine amphotere.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch ist nach KIRCHNER (3) die folgende:

	Mittel	Schwankungen
Wasser	87·5 %	85—90 %
Trockensubstanz	12·5	10—15
Fett	3·4	2·0—6·0
Caseïn	3·2	2·0—4·5
Albumin	0·6	0·2—0·8
Lactoproteïn	0·1	0·08—0·35
Milchzucker	4·5	3·0—6·0
Salze	0·7	0·6—0·9

Die Zusammensetzung der Milch ist abhängig nicht allein von der Race und Individualität der Thiere, sondern auch von der Lactationsperiode und der Ernährungsweise derselben. Die Gesetzmässigkeiten ergeben sich am klarsten und unabhängig von der Individualität bei der Betrachtung der Milch grösserer Viehstapel. Solche Untersuchungen wurden ausgeführt besonders auf den milchwirthschaftlichen Versuchsstationen zu Raden in Mecklenburg (14) und zu Kiel (15). Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Morgenmilch und der Abendmilch waren bei zweimaligem Melken genau von 12 zu 12 Stunden gering. Sobald aber die Zeiträume zwischen den Melkzeiten nicht genau gleich sind, werden Unterschiede wahrnehmbar. Dem längeren Zeitraum entspricht ein grösseres Milchquantum mit relativ geringerem Gehalt an Trockensubstanz und Fett (16). NILSON (114) beobachtete einen im Durchschnitt um ca. 0·5 % höheren Fettgehalt in der Abendmilch (Melkzeit 4 Uhr Nachmittag) als in der Morgenmilch (5 Uhr).

Die Zeit, während welcher die Kühe Milch produciren, also vom »Kalben« an bis zum »Trockenstehen«, bezeichnet man als »die Lactationsperiode«, welche bei guten Milchkühen eine Dauer von ca. 300 Tagen hat. Während derselben nehmen die Milcherträge bis zum Versiegen der Milch ab, während der Gehalt an Fett wie an Trockensubstanz überhaupt zunimmt. Die Milch der 10 Kühe der milchwirthschaftlichen Versuchsstation zu Kiel, welche zwischen Mitte Oktober bis Anfang März kalbten, zeigten im Jahre 1886 z. B. folgende Veränderungen ihrer Zusammensetzung (15).

Gehalt in %	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept.	Octbr.
Trockensubstanz	11·362	11·389	11.580	11·354	11·573	11·590	11·795	12·269	12·443	12·467
Fett	2·936	2·955	3·065	2·968	3·143	3·184	3·468	3·597	3·768	3·442

Von grossem Einfluss sowohl auf die Secretion, wie auch auf die Zusammensetzung der Milch ist die Fütterung der Kühe. Durch kräftiges und reichliches Futter wird nicht allein mehr, sondern auch eine Milch von höherem Gehalt an festen Bestandtheilen erzeugt, als bei knapper Fütterung. Einzelne Futtermittel üben einen günstigen Einfluss auf den Fettgehalt der Milch, und somit auch auf den Butterertrag, der aber vorwiegend abhängt von einer rationell aufgestellten Futterration, welche genügende Mengen an verdaulichen Proteïnstoffen, Kohlenhydraten und Aetherextraktstoffen in zweckmässigen, relativen Verhältnissen (Nährstoffverhältniss) enthält. Die nähere Betrachtung hierüber bildet einen Gegenstand der landwirthschaftlichen Fütterungslehre.

Ueber die Zusammensetzung der Milch verschiedener Kuhracen vergl. MARCHAND (17), FLEISCHMANN (18), PORTELE (19), VIETH (20), KIRCHNER (3). Analyse von Milch kranker Kühe vergl. WYNTER-BLYTH (41).

Von den näheren Bestandtheilen der Milch wurde das Milchfett bereits in dem Art. »Butter« (Bd. II, pag. 372) eingehender besprochen. Dort wurde auch bereits erwähnt der eigenthümlichen Form, in welcher das Fett in

der Milch enthalten ist, nämlich als sehr kleine Kügelchen von 0·01—0·0016 Millim. Durchmesser.

Das specifische Gewicht des reinen Butterfettes beträgt nach FLEISCHMANN (21), bezogen auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum 0·9221—0·9370, im Mittel 0·93. Der Schmelzpunkt desselben liegt zwischen 29 und 41°, der Erstarrungspunkt stets etwas niedriger. Geschmolzenes Butterfett beginnt bei etwa 23° wieder fest zu werden, während es bei einer tieferen Temperatur als 15° eine krümelige Beschaffenheit annimmt (3).

Der Gehalt des Milchfettes an Glyceriden der flüssigen Fettsäuren erreicht 5—7 Tage nach dem Kalben ein Maximum und nimmt dann im Laufe der Lactationsperiode allmählich ab (114).

Die Eiweissverbindungen der Milch. Der Stickstoff ist fast ganz in Form von Eiweisskörpern in der Kuhmilch enthalten. Neben denselben kommen kleine Mengen anderer Stickstoffverbindungen vor (s. u.). Berechnet man aus dem oben angegebenen Durchschnittsgehalt der Milch an Gesammteiweiss (Caseïn und Albumin) den Gehalt an Gesammtstickstoff in üblicher Weise durch Division mit 6·25, so erhält man rund 0·6 % Gesammtstickstoff.

Direkte Bestimmungen mit Natronkalk ergaben häufig etwas niedrigere Werthe; es berechnet sich z. B. aus einer Reihe von E. WOLFF (22) mitgetheilter Fütterungsversuche ein Gehalt von 0·40—0·58 %, im Mittel 0·46 % Gesammtstickstoff. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass die früher ausschliesslich übliche Natronkalkmethode nur unter gewisser Modifikation (vergl. Milchanalyse) richtige, sonst aber zu niedrige Resultate liefert (23). L. LIEBERMANN erhielt bei der Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS einen Gehalt von 0·498—0·587 % (23).

Die Kuhmilch enthält ein Gemenge von Eiweisskörpern. Am längsten bekannt sind das Caseïn und das Albumin, welche aber nach neueren Untersuchungen noch begleitet sind von sehr kleinen Mengen eines bisher übersehenen Globulins (s. u.). Scheidet man in der bisher üblichen Weise das Caseïn durch Essigsäure, das Albumin durch Kochen aus, so fällt mit dem letzteren auch das in der Hitze leicht gerinnende Globulin aus. Man erhält ein Filtrat, welches noch gewisse Eiweissreactionen giebt. MILLON und COMAILLE haben zuerst beobachtet, dass sich aus dem Filtrat ein eiweissartiger Körper durch Quecksilberoxydnitrat fällen lässt, den sie als Lactoproteïn bezeichnet haben. Dieses liess sich aber bis heute nicht als bestimmte Eiweissmodifikation charakterisiren. Es umfasst vielmehr das Lactoproteïn die Summe derjenigen eiweissartigen Substanzen, welche bei dem üblichen Verfahren der Ausscheidung von Albumin und Caseïn der Fällung entgingen. Ob es nun Reste sind von diesen selbst oder Acidalbumin, eiweissartige Spaltungsprodukte, erzeugt durch den Einfluss der Säuren und der Wärme, bleibt dahingestellt. Von Pepton können höchstens minimale Spuren vorhanden sein. Die Angaben über das Auftreten von Hemialbumose bedürfen noch einer weiteren Bestätigung.

Wir fügen im Folgenden einige nähere Angaben über die angeführten Eiweissverbindungen hinzu.

Das Caseïn ist bereits eingehender in Bd. III, pag. 565 abgehandelt. Das Caseïn ist in der Milch im gequollenen Zustande vorhanden. Es geht dies am deutlichsten aus dem Verhalten der Milch beim Filtriren durch Thonplatten hervor. Das Caseïn bleibt auf denselben zurück, während Albumin nebst den wirklich gelösten Substanzen hindurchgehen (vergl. unter Verhalten der Milch). Die Phosphate bilden dasjenige Agens, welches den gequollenen Zustand des Caseïns

vermittelt. HAMMARSTEN hat gezeigt, dass das Caseïn mit dem phosphorsauren Kalk eine Quellung bildet. Man erhält eine solche, wenn man fettfreies Caseïn in Kalkwasser löst und mit verdünnter Phosphorsäure neutralisirt. Diese Flüssigkeit besitzt bei Körpertemperatur ein schwach milchiges Aussehen, woraus HAMMARSTEN folgert, dass die weisse Farbe der Milch nicht ausschliesslich von den Fettkügelchen, sondern zum Theil auch von jener Quellung des Caseïns mit dem phosphorsauren Kalk herrührt (vergl. a. bei Filtriren der Milch). Die letztere, künstlich erzeugte Caseïnquellung verhält sich gegen Lab genau wie das Caseïn in der Milch (vergl. Bd. III, pag. 565). Durch Kochsalz ist das Caseïn bei überschüssigem Zusatz und bei neutraler oder amphoterer Reaction vollkommen fällbar (24).

Das Milchalbumin (Lactalbumin), welches bisher für identisch mit Serumalbumin gehalten wurde, ist nach SEBELIEN (25) von demselben verschieden. Es folgt dies besonders aus dem optischen Drehungsvermögen, welches für Lactalbumin beträgt $(\alpha)_D = -36{\cdot}4$ bis $-36{\cdot}98$ (Serumalbumin, vergl. Bd. III, pag. 553). Im koagulirten Zustand erhält man Milchalbumin, wenn man das Caseïn aus der verdünnten Milch durch Neutralisiren mit Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure ausscheidet und das Filtrat zum Sieden erhitzt.

SEBELIEN fällt das Caseïn durch Aussalzen der Milch durch Kochsalz aus. Aus dem Filtrat schied sich beim Erwärmen auf 35° eine kleine Menge eines phosphathaltigen Eiweisskörpers in Flocken aus, vielleicht ein Rest von Caseïn. Das Filtrat liess beim Aussättigen mit Magnesiumsulfat ein Globulin sich ausscheiden, welches von SEBELIEN als Lactoglobulin bezeichnet wurde (s. u.)

Aus dem Filtrat von dem Magnesiumsulfatniederschlag lässt sich das Lactalbumin durch Versetzen mit Essigsäure bis zu einem Gehalt von 0·25 % ausscheiden. Dasselbe wird abfiltrirt, zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst, nach sorgfältigem Neutralisiren filtrirt, die Lösung abermals mit Magnesiumsulfat ausgesättigt und wieder mit 0·25 % Essigsäure gefällt. Die Salze werden zuletzt durch Dialyse entfernt.

Durch Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen, gepresst und getrocknet, bildet das Lactalbumin ein weisses Pulver, welches in Wasser vollkommen löslich ist. Die Lösung wird nicht durch Magnesiumsulfat, wohl aber durch Ammoniumsulfat gefällt. Die möglichst salzarme Lösung in Wasser wird bei 62—67° opalescent und gerinnt bei ca. 72°. Durch Salzzusatz lässt sich die Gerinnungstemperatur bis auf 80—84° steigern. Die Elementaranalyse ergab C = 52·19, H = 7·18, N = 15·77, S = 1·73 %. Dieselbe stimmt nahe mit der Zusammensetzung des Serumalbumins.

Das Lactoglobulin, von SEBELIEN durch Magnesiumsulfat wie oben angegeben ausgeschieden, wurde nur in geringen Mengen erhalten. Die ersten Andeutungen über ein in der Milch enthaltenes Globulin sind von HAMMARSTEN (24) gemacht. In dem Colostrum ist die Menge desselben grösser als in der Milch (25), besonders reichlich ist es enthalten in dem ersten Colostrum nach dem Kalben, es wurde z. B. ein Gehalt von 8 % und darüber beobachtet, seine Menge nimmt dann aber sehr rasch ab (26) (25). Das Lactoglobulin gerinnt in 5—10 % Kochsalzlösung bei 67—68° bei einer Concentration von 5·5—9 %. Der Stickstoffgehalt betrug für den salzfreien Zustand ber. 15·72 % (26). Es wird durch Kochsalz unvollständig, durch Magnesiumsulfat vollständig gefällt.

Als Lactoproteïn haben MILLON und COMAILLE (27) einen eiweissartigen Körper bezeichnet, welcher aus der durch Essigsäure von Caseïn, und durch Kochen von Albumin befreiten Milch durch Quecksilbernitrat gefällt werden kann. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, und röthet sich beim Erwärmen mit letzterem.

Das Lactoproteïn ist weder durch Wärme, Essigsäure, noch durch Salpetersäure, Quecksilberchlorid fällbar. Nach der Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff liefert das Lactoproteïn, wahrscheinlich in Folge einer Veränderung durch die frei werdende Säure, die Biuretreaction des Peptons (28). Da von HAMMARSTEN (29) in dem MILLON-COMMAILLE'schen Filtrat Spuren von Caseïn und Albumin nachgewiesen wurden, so ist es wahrscheinlich, dass das Lactoproteïn, keine selbständige Eiweissmodification, sondern ein Gemenge von in Lösung gebliebenem Caseïn, Serumalbumin und daraus unter dem Einfluss der Wärme und der Säure erzeugtem Acidalbumin etc. ist.

Das Auftreten von Pepton in der Kuhmilch wurde mehrfach behauptet, insbesondere von SCHMIDT-MÜHLHEIM (30). HAMMARSTEN konnte jedoch in der durch Aussalzen mit Kochsalz und Sieden nach Essigsäurezusatz vom Eiweiss befreiten Milch kein Pepton nachweisen (29). Zu einem ähnlichen Resultat gelangte HOFMEISTER (31) und namentlich DOGIEL (32) durch eine gründliche Untersuchung. Wenn Pepton in der Milch vorkommt, so kann es sich also nur um Spuren handeln.

Ebenso kann das Vorkommen der Hemialbumose in der Milch nach den von J. SCHMIDT (33, 32) bisher darüber gemachten Angaben noch nicht als sicher erwiesen gelten.

Das Nucleïn kommt in der Milch sowohl in gebundener, als in freier Form vor. Ersteres, weil das Caseïn den Phosphor wahrscheinlich als Nucleïn enthält (vergl. Bd. III, pag. 567), letzteres, weil der bei der Verarbeitung der Kuhmilch im LAVALE'schen Separator (vergl. Bd. II, pag. 373) sich ablagernde Schlamm nach HAMMARSTEN theilweise aus Nucleïn bestand (34).

Sonstige Stickstoffverbindungen in der Kuhmilch. Letztere enthält sehr kleine Mengen von Stickstoff in Form von nicht eiweissartigen Verbindungen. Es lässt sich dieser Antheil bestimmen, wenn man die Differenz des Eiweissstickstoffes vom Gesammtstickstoff der Milch nimmt. Die hierüber vorliegenden, ziemlich gut übereinstimmenden Beobachtungen lehren, dass die Menge des Nichteiweissstickstoffes der Milch sehr gering ist.

LIEBERMANN (23) bestimmte sowohl den Gesammtstickstoff als den Eiweissstickstoff (der Tanninfällung) in der Milch nach DUMAS. Aus der Differenz berechnet sich die Menge des Nichteiweissstickstoffs = 0·035—0·045 %; MUSSO (35) ermittelte letztere im Dialysat der Kuhmilch und berechnet 0·058—0·047 %; SCHMIDT-MÜHLHEIM (36) beobachtete 0·040—0·050 in 100 Cbcm. Milch.

Von nichteiweissartigen Stickstoffverbindungen ist in der Frauen- und Thiermilch besonders der Harnstoff nachgewiesen worden.

Es liegen darüber ältere Angaben vor von MORIN, DUMAS und PREVOST, BOUCHARDAT und QUEVENNE (40), REES (37), DRASCHE (37), PICARD (37). Die erste Bestimmung in der Kuhmilch führte LEFORT (38) aus, der aus 8 Litern Molken erhielt 1·5 Grm. salpetersauren Harnstoff, entsprechend einem Gehalt der Milch selbst von 0·007317 % Harnstoff (2). Hiermit übereinstimmend beobachtete VOGEL (39) in 1 Liter Milch ca. 0·07 Harnstoff; SCHMIDT-MÜHLHEIM in Molken 0·0079 und 0·0103 % Harnstoff (36).

Kleine Mengen von Harnstoff bilden demnach einen regelmässigen Bestandtheil der Kuhmilch.

Es liegt ferner eine Angabe vor über das Auftreten von Hypoxanthin (36) in der Milch. Kleine Mengen von Lecithin bilden in Gesellschaft von Cholesterin einen Begleiter des Milchfettes. Auf die Gegenwart desselben haben schon BOUCHARDAT und QUEVENNE (40) aufmerksam gemacht. In Molken fand SCHMIDT-MÜHLHEIM (36) 0·0038 %, in Butter 0·174 bis 0·153 % Lecithin. WYNTER-BLYTH (41) machte Angaben über zwei durch Quecksilberoxydnitrat fällbare Stickstoffverbindungen der Kuhmilch, die er Galactin und Lactochrom nennt, letztere ein orangerother, löslicher Farbstoff.

Den Ammoniakgehalt der Milch ermittelte LATSCHENBERGER (42) nach seiner Methode = 0·02106 %, 3—4 mal so hoch als jener des Rindsblutes (0·0078 %).

Ein kleiner Gehalt der Milch an Schwefelcyanverbindungen wurde nachgewiesen von G. MUSSO (43). Die Bestimmungen ergaben 0·0021 – 0·0046 im Liter Milch, berechnet als Schwefelcyannatrium.

Stickstofffreie organische Bestandtheile.

Der Milchzucker ist von solchen fast allein in bedeutender Menge vorhanden. Näheres über diesen Bestandtheil vergl. Bd. VI, pag. 94. Derselbe giebt in Folge seiner leichten Veränderlichkeit durch organische Fermente Veranlassung zur Milchsäurebildung und dem hierdurch bedingten »Sauerwerden« der Milch (vergl. Verhalten der Milch). Vielleicht sind neben Milchzucker noch Spuren eines dextrinartigen Kohlenhydrats in der Milch enthalten (44).

Cholesterin wurde als Begleiter des Lecithins an seinen Reactionen erkannt (36).

Eigenthümliche Riechstoffe, die an den Geruch des Futters der Kühe erinnern, sollen sich der Kuhmilch durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff in Spuren entziehen lassen (27).

Nach einer neuen Untersuchung von HENKEL (135) enthält die Kuhmilch nicht unbedeutende Mengen von citronensaurem Kalk. Es wurden gefunden pro Liter 1·8—2·2 des Kalksalzes, entsprechend etwa 1 Grm. Citronensäure. Die in condensirter Milch häufig vorkommenden Concretionen bestehen aus fast reinem citronensaurem Kalk. Die Citronensäure ist als lösliches Salz vorhanden, da sie im Milchserum, wie auch in den Molken in unveränderter Menge auftritt.

Die Zusammensetzung der Milchasche schwankt nach den Analysen von FLEISCHMANN (45), SCHRODT und HANSEN (46) innerhalb enger Grenzen. Der Erstere (47) berechnete die Zusammensetzung der Milchasche unter der Voraussetzung, dass etwa 1 % der Milchasche aus fertig gebildeter Schwefelsäure bestehe. MUSSO (43) und SCHMIDT (48) haben nachgewiesen, dass solche in der Milch vorkommt. Der Erstere bestimmt deren Menge auf 0·0391—0·0831 Grm. pro Liter Milch, oder in Procenten der Milchasche, wenn diese zu 0·7 % angenommen wird, 0·558—1·19 % Schwefelsäure. Der überwiegende Theil der in der Regel bei den Aschenanalysen gefundenen Schwefelsäure stammt von dem Schwefelgehalt der Eiweisskörper.

Bei den citirten Aschenanalysen wurden folgende Mittelzahlen gefunden resp. berechnet:

Procentische Zusammensetzung der Milchasche

	nach SCHRODT und HANSEN bei Stallfütterung	nach SCHRODT und HANSEN bei Weidegang	nach FLEISCHMANN
K_2O	25·98	24·98	24·5
Na_2O	10·75	11·07	11·0
CaO	20·87	21·88	22·5
MgO	2·76	2·37	2·6
Fe_2O_3	0·13	0·10	0·3
SO_3	3·99	4·20	1·0
P_2O_5	23·63	24·48	26·0
Cl	15·08	14·24	15·6
	103·19	103·32	103·5
für Cl an O ab	3·45	3·25	3·5
	99·74	100·07	100·0

Aeltere Analysen ergaben, vielleicht in Folge einer Verflüchtigung durch starkes Glühen beim Veraschen, einen geringeren Gehalt an Kali.

Der Chlorgehalt war bei altmelkenden, d. h. am Ende der Lactationsperiode stehenden Kühen etwas höher (17·63 %) als bei frisch melkenden. Erstere zeigten bei gleichem Gehalt an Gesammtalkali eine relativ grössere Natronmenge im Verhältniss zum Kali (46).

Nach den vorliegenden Analysen würde man zu dem Schluss kommen, dass ein Theil der Basen noch in Verbindung mit organischen Milchbestandtheilen stehen müsse, da nach Sättigung aller Säuren noch Base erübrigt. (Vor Kurzem fand diese Vermuthung ihre Bestätigung durch die Entdeckung des citronensauren Kalks in der Milch, vergl. oben). Die Entscheidung dieser Fragen wie auch der Verbindungsformen der Aschenbestandtheile würde jedoch zunächst genauere Chlorbestimmungen erfordern, da bei der Herstellung der Asche, wenn ein Zusatz von Baryt oder kohlensaurem Natrium unterlassen wurde, eine Verflüchtigung von Chlor möglich ist, ein Fehler, auf welchen schon H. Rose (49) und in neuerer Zeit auch wieder Fresenius (50) aufmerksam gemacht haben.

Der Eisengehalt der Kuhmilch beträgt nach Mendes de Leon im Mittel 4·0 Milligrm. pro Liter (133).

Die Milchgase wurden von Hoppe-Seyler (51), Setschenow (52), Pflüger (53) näher untersucht. Der letztere erhielt aus der mit Hilfe eines Schlauches unmittelbar über Quecksilber aufgefangenen Milch folgende Gasmengen in Procenten:

	I	II
Sauerstoff	0·1	0·09
Kohlensäure (ausgepumpte)	7·6	7·4
„ (durch Zersetzung mit Phosphorsäure ausgetrieben)	0·00	0·02
Stickstoff	0·7	0·8

Verhalten der Milch. Beim Stehen erfährt die Milch eine Aufrahmung, verursacht durch das Aufsteigen der Fettkügelchen. Ueber diese Erscheinung und ihre meiereitechnische Bedeutung vergl. Bd. II, pag. 372.

Die freiwillige Gerinnung der Milch ist auf die Milchsäuregährung des Milchzuckers zurückzuführen. Der Vorgang ist charakterisirt durch die allmähliche Verstärkung der sauren Reaction der Milch und das Dickwerden derselben. Die nächste Veranlassung bildet die Entwicklung von Spaltpilzen, insbesondere von *Bacillus acidi lactici*. Dieses organisirte Ferment verwandelt den Milchzucker allmählich in Milchsäure, welche dem vorhandenen Biphosphat Base entzieht und somit Monophosphat erzeugt. Ist das Verhältniss des Monophosphats zum Biphosphat bis auf einen gewissen Punkt angewachsen, so erfährt das Caseïn eine allmähliche Ausscheidung, durch welche das Dickwerden der Milch bedingt wird. Ueber die näheren Verhältnisse der Milchsäuregährung vergl. Bd. IV, pag. 287. In neuerer Zeit hat sich besonders eingehend Hueppe (54) mit der Milchsäuregährung und den Organismen, welche sie hervorrufen, beschäftigt. Es gelang ihm, die genannten Bacillen rein zu züchten. Die Temperaturgrenzen für die Entwicklung derselben betragen 10° und 45·5°. Oberhalb der letzten Temperatur hörte die Säurebildung auf, unterhalb 10° fand kein Wachsthum des Pilzes mehr statt. Richet (55) hatte eine Steigerung der Milchsäuregährung des Milchzuckers bis 44°, keine Veränderung bei 44—52°, abnehmende Energie der Säurebildung über 52° beobachtet. Das Sauerwerden der Milch findet daher bei Sommertemperatur rascher als in der Kälte statt. Reinlich gemolkene Milch war nach Soxhlet (56) geronnen bei 39° in 19 Stunden, bei 25° in 29, bei 20° in 48, bei 17½° in 63, bei 15° in 88, bei 10° in 99 Stunden.

Bei 1—2° hielt sich Milch 14 Tage lang ohne merkliche Veränderung des Geschmacks (57).

Bei welchem Verhältniss zwischen Monophosphat und Biphosphat die Caseïngerinnung der Milch beginnt, ist noch nicht sicher festgestellt. SOXHLET's mit Kalialbuminat ausgeführte Untersuchungen (13) machen es wahrscheinlich, dass die Gerinnung erst eintritt, wenn fast alles Biphosphat in Monophosphat umgewandelt, und dass schon relativ geringe Mengen des ersten (z. B. 1 Mol. Biphosphat: 32 Mol. Monophosphat) die Gerinnung verhindern.

Die Milchgerinnung wird nahezu verhindert durch Senföl (58, 59), nur äusserst wenig durch Zimmtöl, Bittermandelöl (59), durch Phenol erst bei Sättigung (60); beschleunigend wirken Verdauungssäfte, welche Eiweiss lösen, Magensaft, Pankreassaft, ferner Peptone, Caseïn in Magensaft gelöst, vielleicht dadurch, dass sie den Säure bildenden Organismus ernähren (55, 60).

Von hervorragend praktischem Interesse ist die Gerinnung der Milch durch Lab, ein Enzym, bei welcher das Caseïn unter dem Einfluss des letzteren in eine neue Eiweissmodifikation, Käse, umgewandelt wird, während zugleich durch Spaltung Molkeneiweiss, ein peptonartiger Körper entsteht, der, in den Molken gelöst, zurückbleibt.

Die näheren Vorgänge bei der Labgerinnung der Milch resp. des Caseïns sind bereits unter Caseïn (vergl. Bd. III, pag. 566) und Lab (vergl. Bd, IV, pag. 119) beschrieben.

Auf diesen Vorgängen beruht zum Theil die Käsefabrikation. Als Handbücher, welche dieses landwirthschaftliche Gewerbe eingehender behandeln, führen wir ausser den bereits citirten von FLEISCHMANN (2) und KIRCHNER (3) noch an jenes von v. KLENZE (61).

Beim Kochen erleidet die Milch eine mehrfache Veränderung. Die gekochte Milch reagirt stärker alkalisch als die ungekochte, was man dem Entweichen der absorbirten Kohlensäure zuschreibt. Gekochte oder über 60° erhitzte Milch nimmt eine eigenthümlich schleimige Beschaffenheit an, wahrscheinlich in Folge einer Veränderung des Quellungszustandes des Caseïns. Hierdurch erklärt sich, dass die Bewegungen der Milchkügelchen in der gekochten Milch trägere sind und diese daher langsamer aufrahmt, als die nicht gekochte (62, 63). Durch vorheriges Erhitzen der Milch wird ferner die Labgerinnung des Caseïns erst von Temperaturen über 64° an verzögert und dies um so mehr, je weiter die Erhitzung vorher getrieben wurde (63) (vergl. a. »condensirte Milch«). Beim Kochen der Milch am Rückflusskühler entwickelt sich etwas, durch Bleipapier nachweisbarer, Schwefelwasserstoff (64).

Ungekochte Milch soll mit Guajactinktur eine Bläuung hervorrufen, gekochte nicht. Ein Gemenge von Jodkaliumstärkekleister und Terpentinöl soll durch ungekochte Milch rasch gebläut werden, von gekochter Milch nicht rascher, als sich jene Mischung von selbst bläut (65). Die gekochte resp. erhitzte Milch unterliegt weniger leicht der sauren Gährung in Folge der Tödtung der Fermentorganismen. Die Milch lässt sich daher durch Anwendung von Wärme conserviren (vergl. Conservirung der Milch, und auch Bd. IV, pag. 289). In gekochter Milch sollen sich auch zugesetzte Fermentorganismen (z. B. einige Tropfen saurer Milch) langsamer entwickeln, als in der frischen (55).

Das Albumin scheidet sich beim Kochen der Milch ab. Wird die Milch erhitzt, ohne zu kochen, so erfolgt die Abscheidung in Gestalt einer Haut. Die Bildung eines Häutchens an der Grenze der Milch und der Luft- resp. Gasschicht findet schon von 50° an statt und lässt sich wiederholen, so oft man das Häutchen entfernt. Auch im Vacuum erfolgt Hautbildung (51).

Nach SEMBRITZKI (66) ist das Albumin zur Erklärung der Hautbildung nicht

ausreichend, da 1·023 % der Milch sich als trockene und entfettete Haut gewinnen liess. Das Caseïn betheiligt sich also an dem Vorgang, der nach HOPPE-SEYLER (51) durch ein Eintrocknen von Eiweiss in Folge von Oberflächenverdunstung zu erklären ist, da ähnliche Erscheinungen mit concentrirten Lösungen von Alkalialbuminat, Leim, Chondrin hervorgerufen werden konnten.

Beim theilweisen Gefrieren der Milch findet nach VIETH (134) und HENZOLD (99) eine Entmischung statt derart, dass der flüssig bleibende Theil ein höheres specifisches Gewicht und höheren Gehalt an Trockensubstanz besitzt, als das wieder aufgethaute Gefrorene. Der Fettgehalt des letzteren kann unter Umständen höher sein, wenn das Gefrieren in der Ruhe unter Aufrahmung vor sich ging, und hierdurch erklärt sich auch, dass die Eiskrusten vom Boden eines Gefässes, in dem Milch gefroren war, weniger Fett enthielten, als jene an den Wandungen (99).

Durch Filtriren der Milch hat man versucht, ein Milchserum zu gewinnen. HOPPE-SEYLER (51) erhielt beim Filtriren von Milch durch thierische Membran (Ureter) unter 150 Millim. Druck ein schwach opalisirendes Filtrat, welches noch Caseïn und Albumin enthielt. Beim Filtriren durch poröse Thonzellen unter Anwendung der Luftpumpe erhält man ein Filtrat, welches von Eiweisskörpern nur Albumin enthält, während Caseïn und Fett auf der Thonzelle zurückbleiben (51, 58, 67). Auf dieses Verhalten der Milch zum gebrannten Thon gründete LEHMANN eine Methode der Milchanalyse (vergl. unten). Auch durch Schütteln der Milch mit gepulverten Thonzellen oder mit grösseren Mengen Thierkohle lässt sich derselben Fett und Caseïn entziehen (68).

Durch Filtriren der mit dem 3—4fachen Vol. Wasser verdünnten Milch durch sehr dichtes Filtrirpapier gelingt es häufig ein Serum zu erhalten, in welchem sich unter dem Mikroskop keine oder nur vereinzelte Fettkügelchen nachweisen lassen. Trotzdem ist dieses Milchserum stets mehr oder weniger milchartig weiss, aber durchsichtig, wodurch die Richtigkeit der HAMMARSTEN'schen Ansicht bestätigt wird, dass die weisse Farbe der Milch nicht ausschliesslich von den Fettkügelchen, sondern zum Theil auch von dem Caseïn und dem Kalkphosphat herrührt (24). Auch VIETH (69) kommt durch Versuche mit dem FESER'schen Lactoscop (vergl. Milchanalyse) zu dem Schluss, dass das Milchserum nicht klar, sondern weisslich getrübt ist, durch Kalizusatz aufgehellt werden kann, indem hierdurch der aufgequollene Zustand des Caseïns sich dem einer wirklichen Lösung nähert.

Auch durch Schütteln der 5fach verdünnten Milch mit viel Knochenkohlenpulver erhält man nach dem Filtriren ein fettfreies, theilweise entkalktes Milchserum, welches jedoch schwer von Kohlenstäubchen zu befreien ist (Privatmitth. des Ref.).

Für die von der Milch abstammenden und als Nebenprodukte bei der Butter- und Käsefabrikation gewonnenen Flüssigkeiten giebt KIRCHNER (3) und FLEISCHMANN (47) folgende mittlere procentische Zusammensetzung an:

	Buttermilch (3)	Molken (3)	Magermilch (47) gewöhnl. Verfahren	Magermilch (47) Centrifugenbetrieb
Wasser	90·50	93·004—94·600	89·7	91·0
Fett	0·85	0·044— 0·430	0·8	0·3
Eiweissstoffe	3·75	0·267— 1·128	4·0	4·0
Milchzucker, Milchsäure	4·15	4·304— 5·852	4·7	3·9
Asche	0·75	0·233— 0·817	0·8	0·8

Der Fettgehalt der Buttermilch bewegt sich meistens innerhalb der Grenzen 0·3 und 2 %. In der Buttermilch aus saurem Rahm ist die Menge des Milchzuckers vermindert, dagegen entsprechend mehr Milchsäure vorhanden. Die Buttermilch aus süssem Rahm nimmt beim

Stehen nach kurzer Zeit einen widerlich bitterlichen Geschmack an durch noch nicht aufgeklärte Veränderungen. Solche Buttermilch muss, falls sie zur Käserei Verwendung finden soll, rasch verarbeitet werden, da sich sonst der Geschmack auf den Käse überträgt. Die Buttermilch wird aber vorwiegend als Futtermittel für Schweine, zum Theil auch als menschliche Nahrung verwendet.

Die Molken, d. h. die von der Käsemasse abgelaufene oder ausgepresste Flüssigkeit ist sehr wechselnd in ihrem Gehalt, je nach der Natur und dem Säuerungsgrad der verwendeten Milch, je nachdem der Käse durch Lab (Labkäse) oder durch freiwilliges Gerinnen (Sauermilchkäse) ausgeschieden wurde u. s. w. Von Eiweisskörpern enthalten alle Arten von Molken Albumin und die als Lactoproteïn (s. o.) bezeichneten Substanzen, die von der Käsegewinnung mit Lab herstammenden Molken ausserdem die als Molkeneiweiss bezeichnete peptonartige Eiweisssubstanz (vergl. Bd. III, pag. 566). Musso (70) fand den Stickstoffgehalt frischer Molken nach Dumas in Procenten der Trockensubstanz = 1·836—2·016.

Die Molken werden hauptsächlich an Schweine, neuerdings auch an Kälber und Kühe (3) verfüttert, zum Theil werden auch folgende Produkte aus denselben gewonnen:

Molken- oder Vorbruchsbutter in solchen Gegenden, wo ganze Milch auf Käse verarbeitet wird und somit fettreiche Molken zurückbleiben, aus denen ein Rahm (Vorbruch) auf warmem oder auf kaltem Wege ausgeschieden wird, welchen man verbuttert.

Ziger, eine eiweissartige, und auch etwas fett- und zuckerhaltige Nahrung, welche in den Alpländereien und in Italien aus den bei der Fettkäsefabrikation bleibenden Molken durch Versetzen mit stark sauren Molken und Erhitzen zum Siedepunkt gewonnen wird. Den Hauptbestandtheil bildet daher das in der Hitze sich ausscheidende Albumin. Analyse vergl. bei Kirchner (3).

Mysost, Molkenkäse (Norwegen), wird gewonnen durch vorsichtiges Verdunsten der Molken für sich oder unter Zusatz von Rahm oder Vollmilch über freiem Feuer bis zum Blasenwerfen, und Ausfüllen in hölzerne Formen. Die braune, krümlige Masse wird als Nahrungsmittel verwendet. Analyse vergl. bei Fleischmann (2).

Milchzucker wird hauptsächlich in den Alpgegenden aus den von Vorbruch und Ziger befreiten Molken gewonnen.

Endlich werden Molken auch als ein Curmittel bei gewissen Krankheiten verwendet.

Als Magermilch bezeichnet man die abgerahmte, d. h. die durch den Aufrahmungsprocess vom grössten Theil des Fettes befreite Milch. Das specifische Gewicht derselben ist in Folge der Entfernung des grössten Theiles des Fettes grösser als bei der Vollmilch und schwankt in der Regel von 1·032 bis 1·037 bei 15°. Nach zahlreichen Bestimmungen von Fleischmann (47) betrug das specifische Gewicht von Centrifugenmagermilch mit einem 0·55 % nicht übersteigenden Fettgehalt im Mittel 1·0345, schwankend von 1·0335—1·0359. Musso (70) fand nach Dumas in abgerahmter Milch in Procenten der Trockensubstanz 6·130—7·270 Stickstoff. Ueber Rahm und dessen sehr wechselnde Zusammensetzung vergl. Kirchner (3), Fleischmann (2, 47, 9).

Als Colostrum (Biestmilch) bezeichnet man die unmittelbar und in den ersten Tagen nach dem Kalben gebildete Milch, welche bemerkenswerthe Unterschiede von der gewöhnlichen Milch zeigt, sich der letzteren aber mit jedesmaligem Melken immer mehr nähert.

Die Colostrummilch ist von gelblicher zäher Beschaffenheit, strengem Geruch, enthält in der ersten Zeit neben Fett zahlreiche 0·005—0·025 Millim. grosse Körperchen, die Colostrumkörperchen, wahrscheinlich Produkte eines raschen

Zerfalles der Milchdrüsen, da sich an den grösseren Körperchen Zellenstructur deutlich erkennen lässt. Die Reaction ist meist sauer, der Geschmack salzig. Das spec. Gew. schwankt von 1·04—1·08.

Nach Analysen von EUGLING (71) zeigte die Zusammensetzung des zuerst nach dem Kalben erhaltenen Colostrums von 22 Kühen folgende Schwankungen: Spec. Gew. 1.059—1·079; Trockensubstanz 24·34—32·57; Fett = 1·88—4·68; Caseïn = 2·64—7·14; Albumin = 11·18—20·21; Zucker 1·34—3·83; Asche 1·18 bis 2·31 %. Vergl. a. SCHRODT und HANSEN (46). Bemerkenswerth ist der angegebene, hohe Gehalt des Colostrums an Trockensubstanz und an Albumin. Letzteres schliesst übrigens eine beträchtliche Menge von Globulin ein. Beide zusammen verursachen die beim Kochen eintretende, starke Gerinnung. Globulin wurde in dem durch Lab vom Caseïn befreiten 5fach verdünnten Colostrum nachgewiesen. Letzteres trübte sich bei weiterer 5facher Verdünnung mit Wasser und schied nach längerem Einwirken von Kohlensäure weisse Flocken aus. 400 Colostrum lieferten so nur 0·3 Globulin, aber diese Menge ist zu niedrig, da das Globulin nur unvollständig in der angegebenen Weise ausfällt. Die Menge des Globulins besonders in dem ersten Colostrum wurde bei Fällung mit Kochsalz oder Magnesiumsulfat weit höher befunden (vergl. oben bei Lactoglobulin).

Nach EUGLING (71) enthält das Colostrum am Anfang keinen Milchzucker, sondern Kohlenhydrate, welche sich wie Traubenzucker oder Lactose verhielten.

Auch das Fett des Colostrums soll sich durch Geruch, Geschmack, Consistenz, Schmelzpunkt von dem gewöhnlichen Milchfett unterscheiden. Der letztere lag für Fett aus Colostrum bei 40—44°. Der durchschnittlich höhere Schmelzpunkt des Colostrumfettes, verglichen mit dem gewöhnlichen Milchfett, erklärt sich nach NILSON (114) durch den geringeren Gehalt desselben an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren. Von Nuclein war in Colostrum bis zu 2 %, Cholesterin und Lecithin reichlich darin vorhanden. Colostrum bildet daher einen zweckmässigen Ausgangspunkt für die Darstellung des Lecithins, wofür EUGLING eine Methode beschreibt (71). Ausser Caseïn, Albumin, Globulin enthielt das Colostrum noch Eiweissstoffe, die weder durch Säure, noch durch Lab oder Kochen, wohl aber durch Alkohol oder Gerbsäure fällbar waren. Von nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen ist in einer im Vacuum verdunsteten Colostrumprobe Harnstoff nachgewiesen worden (71).

Analysen der Asche von Colostrum vergl. EUGLING (71), SCHRODT und HANSEN (46). Uebereinstimmend wurde ein hoher Phosphorsäuregehalt beobachtet (bis 41.4 %).

Colostrum, der übrigen Milch zugesetzt, bewirkt Verzögerung der Aufrahmung, Unregelmässigkeiten beim Gerinnungs- und Reifungsprocess des Käses. Es wird daher empfohlen, die Colostrummilch nicht vor dem 8., besser erst nach 14 Tagen der übrigen Milch zuzusetzen, und so lange für sich zu verarbeiten, wenn man nicht vorzieht, dieselbe an die Kälber oder an die Schweine zu verfüttern.

Milchfehler. Zuweilen zeigt die Milch eine abnorme Beschaffenheit, durch welche der Meiereiprocess gestört oder die Produkte desselben mit fehlerhaften Eigenschaften behaftet werden. Die Aufklärung der Ursachen der Milchfehler bildet eine ebenso schwierige als praktisch wichtige Aufgabe, welche in den meisten Fällen noch ihrer endgültigen Lösung harrt. Da viele dieser Fehler auf der Entwicklung niedriger Organismen beruhen, so erklärt sich die Uebertragbarkeit derselben auf gesunde Milch, woraus sich von vornherein gewisse Maassregeln zur Bekämpfung jener Missstände ergeben.

KIRCHNER zählt in seinem Handbuch (3) namentlich die folgenden Milchfehler auf:

1. Blaue Milch, charakterisirt durch blaue, seltener gelbe und rothe Flecken an der Oberfläche, die sich allmählich vergrössern. Die Erscheinung wird verursacht durch einen eigenthümlichen Bacillus *(B. cyanogenus)*. Die Färbung ist bei Gegenwart von Säure intensiv cyanblau, im andern Falle schiefergrau bis mattblau, geht aber durch Säurezusatz stets in ein intensives Blau über. Ueber die Organismen der blauen Milch vergl. auch besonders HÜPPE (54). Die Milch nimmt unter dem Einfluss dieses Bacillus nach und nach eine neutrale, resp. alkalische Reaction an. Die gewonnene Butter zeigt in der Regel fehlerhafte Beschaffenheit, wird z. B. sehr weiss und hart oder schmierig und missfarben.

2. Rothe Milch, herrührend entweder von Farbstoffen des Futters, welche in die Milch übergehen, wie es namentlich nach der Verfütterung von Krapp beobachtet wurde; oder von einer Beimenguug von Blut, sei es durch eine Verletzung des Euters, oder durch das sogen. »Bluthamen« der Kühe.

3. Schleimige oder fadenziehende Milch. Die Milch ist nicht dünnflüssig, sondern dicklich, und lässt sich je nach dem Grad des Uebels in mehr oder weniger lange Fäden ausziehen. Dieser Fehler bedingt namhafte Verluste in der Butterausbeute, indem die Ausrahmung verhindert oder stark verzögert wird. Die Ursache bildet nach SCHMIDT-MÜHLHEIM die schleimige Gährung des Milchzuckers (vergl. Bd. IV, pag. 292).

4. Das Käsigwerden der Milch und des Rahmes, bestehend in einer Ausscheidung des Caseïns ohne Säuerung, wodurch die Aufrahmung der Milch unterbrochen, oder wenn die Erscheinung beim Rahm eintritt, die Verbutterung des letzteren unvollkommen wird. Die Erscheinung hängt wahrscheinlich mit einer Entwicklung von Buttersäurebacillen zusammen.

5. Bittere Milch. Ein bitterer Geschmack der Milch, der sich auf die Butter überträgt, kann verschiedene Ursachen haben. Futtermittel, welche Bitterstoffe enthalten, wie Lupinen, Hundskamille etc., oder welche dumpfig, schimmelig geworden, können bittere Milch erzeugen. Die Erscheinung tritt ferner nicht selten ein bei altmilchenden Kühen, welche sich dicht vor dem »Trockenstehen« befinden. Der Fehler zeigt sich aber auch bei anscheinend gesunden Kühen, und beruht derselbe entweder auf Verdauungsstörungen, oder auf anderen Ursachen. Ueber eine erfolgreiche Bekämpfung des Uebels vergl. KIRCHNER (3).

6. Geltige Milch. Näheres vergl. ebendaselbst.

7. Schwer zu verbutternde Milch. Die bezeichnete Erscheinung kann verschiedene Ursachen haben und ist oft schon auf Mängel in dem Meiereiprocess selbst zurückzuführen. Ausserdem übte zuweilen eine Beimengung von bitterer Milch oder von Milch altmelker Kühe oder von Colostrum denselben ungünstigen Einfluss.

8. Trägheit der Milch. In seltenen Fällen hat man ein schweres Ausrahmen, sogen. Trägheit der Milch beobachtet. Die Ursache scheint in Beziehung zu stehen zu einer Indisposition der Kühe und einer abnormen Beschaffenheit der von ihnen abgesonderten Milch. (Näheres darüber bei KIRCHNER (3) pag. 193).

9. Milchsteine, sandige Milch, charakterisirt durch die Ausscheidung sandartiger Körner gleichzeitig mit der Milch, welche auch die Zitzenkanäle verstopfen und den Ausfluss der Milch verhindern können. FÜRSTENBERG unterschied wahre Milchsteine, Pseudomilchsteine und Concremente. Die ersteren sind weisse bis graue, runde oder länglich runde, auch eckige Körper von Hirsekorn- bis Bohnengrösse. Sie besitzen einen festen Kern von Erdsalzen, umgeben von weiteren Schichten derselben Salze, welche in der Hauptsache bestehen aus kohlensaurem Kalk (91—92·3%), phosphorsauren Erdsalzen (1—3%), organischer Substanz (3—5·5%), Fett (1—1·3%), Wasser (1·1—0·9%). Die Pseudomilchsteine gleichen im Aeussern den wahren Milchsteinen, besitzen aber keinen Kern aus Erdsalzen, sondern aus geronnenem Käsestoff, welcher umgeben ist von Schichten von Kalksalzen. Die Concremente besitzen weder Kern noch Schichtung, sondern bestehen aus einer mit Erdphosphaten (56%) und Calciumcarbonat (17·5%) verbundenen organischen Materie (18·6% nebst 2·7% Fett).

Als sonstige Milchfehler werden angeführt die vorzeitig gerinnende, die sich faulig zersetzende, die wässrige Milch, Fehler, die z. Th. auf die oben beschriebenen zurückzuführen sind.

Salzige Milch zeigt einen intensiv salzigen Geschmack, hohen Aschengehalt bei vermindertem Gehalt an Zucker und einer veränderten Beschaffenheit des Caseïns. Solche Milch reagirt alkalisch, lässt sich ohne Gerinnung kochen und koagulirt schwer mit Lab. Der Käse zeigt die Erscheinung des »Blähens.«

Conservirung der Milch. Die Milch kann sowohl durch Abkühlung als durch Erhitzen, resp. Tödtung der Gährungserreger bei höherer Temperatur conservirt werden. LEOP. VON BUCH (72) berichtet über die längere Aufbewahrung gefrorener Milch in Klumpen bei den Lappen. Um die Milch durch Anwendung von Wärme zu conserviren, wird dieselbe in geschlossenen Gefässen erhitzt (vergl. Bd. IV, pag. 289).

Eine von DIETZELL (73) in verschlossenen Flaschen 20 Minuten von 110—115° erhitzte (5 Minuten bei 115°) Milch hielt sich 3 Jahre lang vollkommen gut, während eine Milch, die 20 Minuten nur auf 105—110° erhitzt worden war, sich nur einige Wochen hielt und dann sauer wurde. Die Skizze eines für die Präservirung der Milch im Grossen bestimmten Apparates vergl. bei DIETZELL (73). Vergl. auch condensirte Milch.

Chemische Mittel sind für die Conservirung der Milch weniger empfehlenswerth, namentlich wenn es sich um die Herstellung einer für die Zwecke der Kinderernährung geeigneten Milch handelt. Näheres darüber, insbesondere bezügl. der conservirenden Wirkung von Salicylsäure, Borsäure, Borax etc. vergl. SOXHLET (74), A. MAYER (75).

Condensirte Milch. Die Condensirung, gleichzeitig mit dem Zwecke der Conservirung, der Milch geschieht mit und ohne Zusatz von Zucker.

Die Condensirung mit Zuckerzusatz wurde fabrikmässig zuerst in Amerika, dann in der Schweiz (Anglo-Swiss-Condensed-Milk-Company in Cham) ausgeführt. Hier wird die vorher zum Sieden oder auf 94° erhitzte Milch, nach Zusatz von feinstem Rohrzucker (nicht Rübenzucker) in Vacuumpfannen bei 50—60° zur Syrupsdicke verdunstet. Auf 100 kg. Milch nimmt man ca. 12 kg. Zucker. Analyse des Produkts vergl. bei KIRCHNER (3).

Die Condensirung ohne Zuckerzusatz geschieht im Grossen bei Domänenpächter DRENCKHAN auf Stendorf (bei Eutin in Schleswig-Holstein) nach dem SCHERFF'schen Patent. Das Verfahren beruht auf dem Präserviren der Milch durch 1—2stündiges Erhitzen in geschlossenen Flaschen auf 100—113° unter einem Druck von 2—4 Atmosphären. Das Condensiren geschieht im Vacuum bei 65 cm. Quecksilbersäule und bei einer Temperatur von 65—70°, gemessen in einem in das Vacuum hineinreichenden Rohr, welches mit Glycerin gefüllt ist. Die Flaschenmilch wird stets genau auf die Hälfte, die Dosenmilch auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedickt (76).

Die DRENCKHAN'sche condensirte Milch ist ein durch seine Herstellung ohne jeden Zusatz, Haltbarkeit, Brauchbarkeit für die Zwecke der Kinderernährung sehr beachtenswerthes Produkt.

Herr DRENCKHAN gedenkt in der nächsten Zeit auch ganze getrocknete Milch (mit Zuckerzusatz) in den Handel zu bringen, welche sich in warmem Wasser leicht wieder zu einer Flüssigkeit löst, welche Aussehen, Geschmack und Eigenschaften der Milch besitzt.

Ueber die Bereitung der SCHERFF'schen Milch auf Stendorf vergl. auch TOLLENS (77). Analysen von SCHERFF'scher und DRENCKHAN-SCHERFF'scher Milch vergl. FLEISCHMANN (14), SCHRODT (15), FLEISCHMANN und MORGEN (78).

Nach MUNCK (79) schied sich das Caseïn aus der SCHERFF'schen Milch durch künstlichen Magensaft nicht in compacten Massen, sondern in weissen, feinen Flocken wie bei Frauenmilch aus. Nach FLEISCHMANN und MORGEN (78) enthält dieselbe kein gelöstes, sondern coagulirtes Albumin und ein verändertes Caseïn, welches durch Milchsäure und Essigsäure feinflockig gefällt wird. Nach BAGINSKY (80) wirkte Lab erst bei höherer Temperatur, auch war die doppelte Labmenge erforderlich, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, wie in roher Milch. Auch das nach HAMMARSTEN dargestellte und in Kalkwasser gelöste Caseïn (vergl. oben bei Caseïn) zeigte eine verminderte Gerinnbarkeit durch Lab (vergl. auch unter Verhalten der Milch beim Kochen).

Kephir ist ein durch Gährung aus Kuhmilch hergestelltes Getränk, welches bei den Völkern des nördlichen Abhanges des Kaukasus schon seit Jahrhunderten

im Gebrauch steht und dort dieselbe Stellung einnimmt, wie der Kumys (vergl. unten) bei den nomadisirenden Völkern der südöstlichen Steppen Russlands. Näheres über dieses Getränk und seine Herstellung ist erst seit wenigen Jahren bekannt geworden (81).

Das Gährungsferment, die Kephirkörner sind zuerst von ED. KERN (82) näher untersucht worden. Dieselben bestehen aus zwei Pilzen der gewöhnlichen Hefe *(Saccharomyces cerevisiae)* und einem Bacillus *(Dispora caucasica)*. Im ruhenden Zustand kleine gelbe bis weisse, stecknadelkopf- bis hirsekorngrosse Klümpchen bildend, quellen dieselben in Milch gebracht auf und wachsen. Die Wirkung besteht in einer Verwandlung des Milchzuckers in Kohlensäure und Alkohol, zum Theil auch in Milchsäure, während zugleich Caseïn und Albumin theilweise peptonisirt, und kleine Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure, Buttersäure, Essigsäure gebildet werden.

Ueber die Herkunft der Kephirkörner wissen wir nur soviel, dass bei jenen Gebirgsvölkern die Gährung der Milch in Schläuchen von Leder eingeleitet wird, und dass die Gährung auch durch ein Stück eines alten Schlauchs, der zur Kephirbereitung diente, hervorgerufen werden kann. Das Leder der Schläuche ist also der Boden, auf dem sich jene Pilzkulturen zuerst gebildet haben. Eine Analyse von Kephirkörnern vergl. bei STRUVE (81).

Bei der Herstellung des Kephir müssen die Körner eine Vorquellung und Reinigung in lauem Wasser (30°) erfahren durch 5—6 stündiges Liegenlassen in solchem. Hierauf wird das Wasser abgegossen und durch frische Milch ersetzt, die täglich 1—2 Mal zu wechseln ist. Nach 5—7 Tagen steigen die Körner öfters nach oben, ein Zeichen, dass dieselben vollkommen gequollen sind. Die Körner werden nun mit dem 10 fachen ihres Trockengewichts an gekochter, auf 20° abgekühlter und durch Gaze filtrirter Milch übergossen und bei 20° einen halben Tag stehen gelassen.

Man colirt abermals durch Gaze und kann nun die zurückbleibenden Körner aufs Neue in derselben Weise ansetzen. Von der abgelaufenen Milch füllt man je 75 Grm. in halbe Champagnerflaschen mit Patentverschluss und füllt mit gekochter Milch auf. Man lässt die Flaschen bei höchstens 15° stehen, während man am Tage stündlich schüttelt. Je nach Bedarf wird der Kephir dann nach 1½—3 Tagen genossen. Am zweckmässigsten ist die Verwendung von Magermilch zur Kephirbereitung (3). Eine einfache Methode besteht auch darin, dass man sich guten, 2 oder 3 tägigen Kephir verschafft, welchen man mit dem 3—5 fachen Volumen Kuhmilch versetzt und das Gemenge ca. 2 Tage unter öfterem Schütteln der Gährung überlässt. Ein nach dem Gebrauch zurückgelassener Rest (¼—⅓) dient dann wieder als Hefe (83).

Bei der Kephirbereitung ist noch Mancherlei zu beachten und verweisen wir daher hier nur auf die näheren Vorschriften von KRANNHALS (83), HACCIUS (84).

Der Kephir bildet ein angenehm säuerlich schmeckendes, etwas prickelndes, sehr nahrhaftes Getränk, welches bei manchen Krankheiten mit Erfolg kurmässig gebraucht wird. Am wohlschmeckendsten und daher am häufigsten gebraucht ist der zweitägige Kephir, der dreitägige stärker sauer und reicher an Alkohol. Ausser den gewöhnlichen Milchbestandtheilen enthält der Kephir auch Pepton, Milchsäure, Alkohol etc. Analysen von Kephir vergl. KRANNHALS (83), HACCIUS (84).

Das Caseïn des Kephirs soll nach BIEL (85) mit dem der Kuhmilch nicht identisch sein, da es weder durch Magensaft noch durch Lab zum Gerinnen gebracht werden konnte. Ferner enthält der Kephir einen als Lactosyntonid bezeichneten Eiweisskörper, der sich wie Acidalbumin verhält, sowie zwei der Hemialbumose ähnliche Verbindungen, von denen die eine in kaltem, die andere in heissem Wasser löslich ist. Entfernt man Caseïn in gewöhnlicher Weise durch Essigsäure, so wird durch die 10 fache Menge Alkohol Lactosyntonid, lösliche und unlösliche Albumose gefällt zugleich mit Milchzucker. Kaltes Wasser extrahirt aus dem Nieder-

schlag Milchzucker und lösliche Hemialbumose, heisses Wasser dann die schwer lösliche Albumose, während coagulirtes Albumin und Lactosyntonid ungelöst zurückbleiben. Hemialbumose scheint sich aus Albumin zu bilden, da letzteres in älterem Kephir nicht nachgewiesen werden konnte.

Pepton, nach HOFMEISTER (31) bestimmt, war bis zu 0·07 % vorhanden, fehlte jedoch zu weilen (85). KRANNHALS hatte ca. 0·040 % Pepton gefunden (83).

2. Die Milch anderer Thiere.

Die Zusammensetzung der Milch verschiedener Thiergattungen ist eine sehr wechselnde, und es liegen nur für einzelne Gattungen, wie z. B. Schafe, genauere Kenntnisse vor, aus welcher sich die Grösse der vorkommenden Schwankungen entnehmen lässt.

Dem KIRCHNER'schen Werke (3) entnehmen wir die folgende Zusammenstellung:

Es enthalten in Procenten:

	Schafmilch	Ziegenmilch	Stutenmilch	Kuhmilch
Wasser	82·5	87·2	90·5	87·5
Feste Stoffe	17·5	12·8	9·5	12·5
Fett	5·3	4·5	1·1	3·4
Caseïn	5·0	2·8	1·2	3·2
Albumin	1·5	0·5	0·7	0·6
Lactoproteïn	0·1	—	—	0·1
Milchzucker	4·8	4·2	6·1	4·5
Asche	0·8	0·8	0·4	0·7

Auch diese Zahlen können die mittlere Zusammensetzung nur annähernd ausdrücken, da bedeutende Schwankungen, abhängig von Ernährungsverhältnissen, Lactationsperiode etc. vorkommen.

Wir beschränken uns daher auf einige Literaturangaben. Die ältere Literatur vergleiche MARTINY (1), einige Angaben auch bei GMELIN (86), Elephantenmilch vergl. DOREMUS (87), Hippopotamus (Flusspferd) vergl. GUNNING (88), Kameelmilch vergl. CHATIN, DRAGENDORF (97), Meerschweinchen vergl. PURDIE (89), Schafmilch vergl. FLEISCHMANN (90), Schafmilch und Schafcolostrum vergl. VÖLKER (91), Schafmilch in verschiedenen Lactationsperioden vergl. WEISKE und KENNGOTT (92), Stutenmilch vergl. SCHRODT (93), LANGGAARD (110), DOCHMANN (111), Steppenstutenmilch vergl. MOSER und SOXHLET (94), VIETH (95), BIEL (96), Ziegenmilch vergl. VÖLKER (91).

Angaben über diese Milcharten finden sich auch in dem Werk von MARTINY (1). Ebendaselbst auch einige Mittheilungen über die Milch der Eselin, Hündin, der Katze, des Lamas, der Rennthiere, Schweine.

Der Kumys ist ein Gährungsprodukt der Stutenmilch, welches schon seit Jahrhunderten von den Nomadenvölkern des südlichen Russlands und Innerasiens bereitet wird (3). Der Name soll sich von einem alten asiatischen Volke, den »Kumanen« ableiten. Die Gährung ist theilweise eine alkoholische, theilweise eine Milchsäuregährung. Die Stutenmilch ist in Folge ihres hohen Zuckergehaltes besonders für die Kumysbereitung geeignet.

Der Kumys wird bereitet, indem man alten, in Gährung befindlichen Kumys mit frischer Stutenmilch im Verhältniss 1:10 versetzt, im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, im Winter in der Nähe des Ofens unter häufigem Umrühren stehen lässt. Nach 2—3 Stunden, wenn eine Probe im Spitzglas aufsteigende Bläschen beobachten lässt, wird die Flüssigkeit in Champagnerflaschen gefüllt, verkorkt, verdrahtet und im Eiskeller bis zum Gebrauch aufbewahrt. Die Gährung

setzt sich langsam fort, so dass häufig durch die entwickelte Kohlensäure Flaschen zersprengt werden (96).

Die Bereitung des Kumys wird übrigens in verschiedener Weise angegeben. Näheres vergl. FLEISCHMANN (2), KIRCHNER (3), BIEL (96), MOSER und SOXHLET (94), VIETH (3, 95, 100), Analysen von Kumys vergl. bei BIEL (96), VIETH (95). Die Alkohol-, Kohlensäure-, Milchsäuregehalte steigen mit dem Aelterwerden, während der Zuckergehalt abnimmt. Nach MOSER und SOXHLET (94) betrug die Trockensubstanz des Kumys 5·0%, Fett 1·4, Caseïn 1·28, Alkohol 1·70—2·5 Vol.-%. Bei der Kumysbereitung wird das Caseïn gefällt, während der Gährung geht es aber theilweise wieder in Lösung (96). Diese Lösung scheint durch die entstehende Säure bewirkt zu werden, denn beim Neutralisiren schied sich der gelöste Eiweisskörper (Acidalbumin) wiederum ab. Aus dem Filtrat liess sich dann durch Kochen Albumin abscheiden und in der davon getrennten Flüssigkeit Pepton nachweisen, resp. eine durch Alkohol, Tannin, Sublimat, fällbare Eiweissmodifikation (97). Bestimmungen des Peptongehaltes vergl. DOCHMANN (111), PÖHL (98).

Der Kumys bildet eine weisse, kohlensäurehaltige Flüssigkeit, anfangs süsslich, beim Aelterwerden säuerlich schmeckend. Beim Stehen liefert derselbe einen Absatz von feinflockigem Caseïn. Derselbe wird als ein wirksames Curmittel bei manchen Krankheiten, namentlich Schwindsucht und Verdauungsstörungen empfohlen. Näheres vergl. VIETH (100).

3. Die Frauenmilch.

Die Frauenmilch ist der Kuhmilch ähnlich, doch mehr bläulich weiss, und süsser schmeckend als letztere. Das specifische Gewicht derselben schwankt von 1·026—1·035 und liegt am häufigsten innerhalb der Grenzen 1·028—1·034 (101). Werden einzelne Portionen nacheinander der Brustdrüse entnommen, so sinkt das specifische Gewicht mit der Erschöpfung derselben (101).

Der Brechungsindex betrug vom 3.—15. Tage des Wochenbettes 1·3475 bis 1·3494 und betrug im Maximum 1·3518 (11).

Eine Durchschnittszusammensetzung der Frauenmilch lässt sich aus den vorliegenden älteren und neueren, und nach verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen nicht ableiten.

Die Grenzen, innerhalb deren die Gehalte der einzelnen Bestandtheile schwankend befunden wurden, sind nach den neueren Analysen die folgenden:

Wasser	84 —91·5%	
Trockensubstanz . .	16 — 8·5%	
Fett	1·5 — 6·3%	im Mittel 3%
Eiweissstoffe . . .	0·7 — 2·5%	
Milchzucker . . .	3 — 8%	(meist 5—8%)
Salze	0·15— 0·5%.	

In den ersten Tagen nach der Geburt zeigt die Milch höheren Eiweissgehalt, im Durchschnitt der ersten Woche z. B. 4·2% (102), vergl. a. Frauencolostrum. Von der zweiten Woche bis zum siebenten Monat sank der Eiweissgehalt dann von 2·3—1·5% (102).

Der Fettgehalt kann bei kranken und schlecht ernährten Frauen noch unter 1·5% sinken, beobachtet wurde z. B. 0·86% (103). Mit der Dauer der Lactationsperiode steigt der Fettgehalt etwas. PFEIFFER fand z. B. im Mittel vieler Analysen in Milch vom 1.—6. Monat 2·87%, vom 6.—12. Monat 3·28% Fett.

Einzelne Milchportionen, nacheinander der Brustdrüse entnommen, zeigten zunehmenden Fettgehalt, z. B. 1·71, 2·77, 4·51% (104).

Die Fette der Frauenmilch sind näher noch nicht untersucht. Dieselben sollen reicher sein an Oleïn als das Fett der Kuhmilch (105). Neben Glyceriden sind kleine Mengen von Lecithin und Cholesterin nachgewiesen. TOLMATSCHEFF (106) beobachtete Cholesteringehalte der Frauenmilch von resp. 0·0252 und 0·0385 %, und Lecithinmengen, welche 0·00783 und 0·00366 % pyrophosphorsaure Magnesia lieferten, entsprechend einem Lecithingehalt von 0·0569 und 0·0266 % [berechnet nach HOPPE-SEYLER (125)].

Die Bestimmungen des Gesammtstickstoffs in der Frauenmilch ergaben Werthe von 0·13—0·33 %, vergl. CHRISTENN (107), DOGIEL (32), L. LIEBERMANN (23), FORSTER (104).

Sichere Ermittelungen der einzelnen in der Frauenmilch vorkommenden Eiweisskörper liegen nur sehr spärlich vor. STRUVE (108) theilt die folgende Zusammensetzung mit:

Caseïn (unlöslich) 0·46, Caseïn (löslich) 0·14, Albumin 0·94, Pepton 0·41, Fett 2·76, Zucker 3·68, Salze 0·21, Wasser 91·40.

Nach J. SCHMIDT (33) würde vom gesammten Eiweiss der Frauenmilch etwa die Hälfte aus Caseïn, je ein Viertel aus Albumin und Hemialbumose bestehen. MILLON und COMAILLE (27) ermittelten den Albumingehalt zu 0·088 %.

Aber alle diese Angaben bedürfen einer Revision. Das Auftreten der Hemialbumose ist noch nicht als sicher erwiesen zu betrachten und weder HOFMEISTER (31), noch DOGIEL (32) konnten Pepton in der Frauenmilch nachweisen.

Ueber die Eigenschaften des Frauencaseïns vergl. Artikel Eiweiss Bd. III. pag. 567, Elementaranalyse das. pag. 588. Wir fügen noch hinzu, dass DOGIEL (32) bei der Vergleichung von Frauen- und Kuhcaseïn nur geringfügige Differenzen in dem Verhalten gegen Reagentien beobachtete. Auch bei der Pepsin-Verdauung verhielt sich Frauencaseïn dem Kuhcaseïn ähnlich, hinterliess einen Nucleïnrückstand und lieferte ein Pepton von annähernd demselben Drehungsvermögen.

Von Nichteiweisskörpern ist Harnstoff in kleinen Mengen nachgewiesen. PICARD beobachtete 0·0113 %; vergl. a. REES, DRASCHE (105).

Der Milchzucker der Frauenmilch ist wahrscheinlich identisch mit jenem der Kuhmilch (101). Die Menge des Milchzuckers nimmt nach PFEIFFER (102) während der Lactationsperiode zu, sie betrug z. B. in der ersten Woche im Mittel 4·0, in der zweiten 4·8, in der dritten 5·2 und dann bis zum Ende der Stillperiode 5·7—6·2 %. Im Mittel aller Bestimmungen 5·45 %. Vergl. auch bei Frauencolostrum.

Citronensäure konnte in Frauenmilch in zwei Fällen nicht nachgewiesen werden [Unterschied von Kuhmilch (135)].

Der Eisengehalt der Frauenmilch betrug nach MENDES DE LEON im Mittel 2·54 Milligrm. pro Liter (133).

Das Verhalten der Frauenmilch unterscheidet sich in einigen Punkten von dem der Kuhmilch. Die freiwillige Säuerung tritt weniger leicht ein (105). Durch Säuren soll das Caseïn aus der Frauenmilch weniger vollständig gefällt, und im Ueberschuss der Säure leichter gelöst werden, als jenes der Kuhmilch (109, 105). Ferner giebt Frauenmilch mit Essigsäure ein feinflockiges Coagulum, während Kuhmilch dicke, zusammenballende Massen ausscheiden lässt (110). Hierdurch wird das durch Essigsäure gefällte Frauencaseïn schwer filtrirbar, etwas leichter filtrirt die Salzsäurefällung (112). Das verschiedene Verhalten des Frauencaseïns bei der Fällung beruht nach DOGIEL (32) auf dem geringeren

Salzgehalt der Frauenmilch. Bringt man letzteren auf dieselbe Höhe wie bei der Kuhmilch, so erhält man ebenso compakte Niederschläge, als bei Anwendung dieser.

In ähnlicher Weise erzeugt künstlicher Magensaft mit Frauenmilch ein schmiegsames, mit Kuhmilch ein derberes Coagulum. Im Ueberschuss des Magensaftes löste sich ersteres leichter als das letztere (109).

Das Frauencolostrum zeigte in den beiden ersten Tagen einen Eiweissgehalt von 8·6 %, der dann rasch abnahm (102); KEMMERICH (113) beobachtete in ebensolchem Colostrum einen Eiweissgehalt von 7·4 %.

Der Milchzuckergehalt des Frauencolostrums betrug nach PFEIFFER (102) am ersten Tage 2·7, am zweiten Tag 3·5 %, und nahm dann im Verlauf der Lactationsperiode zu.

4. Milchanalyse.

Die Methoden der Milchanalysen sind in Folge der hygienischen und volkswirthschaftlichen Bedeutung, welche die Untersuchung und Controle der Milch besitzt, in der neueren Zeit wesentlich vervollkommnet worden. Da nicht selten durch eine Milchanalyse Processe betreffend Milchfälschung anhängig gemacht, oder solche entschieden werden, so fällt dem Ausführenden eine grosse Verantwortlichkeit zu. Es ist nicht allein strenges Festhalten an den vorliegenden Vorschriften der Analyse, sondern auch grosse Vorsicht bei der Abgabe eines Gutachtens unbedingt nothwenig. Insbesondere die letztere setzt eine genaue Kenntniss aller, nicht allein chemischer und physiologischer Verhältnisse voraus, welche den Gehalt der Probe beeinflussen konnten. Wir verweisen auf die von KIRCHNER (3) und FLEISCHMANN (47) gemachten näheren Mittheilungen und beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung der chemischen Operationen der Milchanalyse.

Im Voraus bemerken wir, dass bei allen Wägungen resp. Volum-Messungen vorher das Milchquantum, welchem die Probe entnommen wird, gründlich zu durchmischen ist. Die abzuwägende Milch soll eine Temperatur von annähernd 15° haben. Können die zur Untersuchung gelangenden Milchproben nicht sofort in Angriff genommen werden, so ist ein Aufbewahren derselben nur unter 12° und nur etwa 48 Stunden lang zulässig (47).

In vielen Fällen ist es nothwendig, die sogen. Stallprobe anzustellen, d. h. den analytischen Befund zu vergleichen mit der Analyse einer Milch, entnommen zu derselben Melkzeit und wo möglich nach 24 spätestens nach 48 Stunden, in demselben Stall und von denselben Kühen, von welchen die fragliche Probe herstammt. Näheres über die Stallprobe vergl. KIRCHNER (3), FLEISCHMANN (47).

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Dieselbe geschieht am zweckmässigsten mit Hilfe einer Senkwage (Lactodensimeter) Von den neueren Constructionen wird am meisten empfohlen das Lactodensimeter von SOXHLET, bei welchem die Zahlen der Spindel von 23—38 reichen. Die Entfernung der Theilstriche beträgt für Tausendstel 7·5 Millim., so dass es noch möglich ist, die Zehntausendstel des specifischen Gewichts zu schätzen. Jedes Lactodensimeter muss vor dem Gebrauch auf seine Richtigkeit geprüft werden. (Geprüfte Lactodensimeter sind zu beziehen von JOH. GREINER, Mechanikus in München.)

Man lässt das Lactodensimeter in der aus gründlich durchmischter Milch entnommenen Milchprobe etwa 2 Minuten lang bei 10—20° schwimmen. Man reducirt dann die Ablesung auf die Normaltemperatur von 15°, wozu man sich der folgenden Reductionstabellen bedient:

A.

Tabelle zur Korrektion nicht abgerahmter Milch.

Grade am Laktodensimeter	Temperatur der Milch in Graden Celsius.																							
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
14	13·0	13·0	13·1	13·1	13·1	13·2	13·3	13·4	13·5	13·6	13·7	13·8	14·0	14·1	14·2	14·4	14.6	14·8	15·0	15·2	15·4	15·6	15·8	16·0	16·2
15	14·0	14·0	14·1	14·1	14·1	14·2	14·3	14·4	14·5	14·6	14·7	14·8	15·0	15·1	15·2	15·4	15·6	15·8	16·0	16·2	16·4	16·6	16·8	17·0	17·2
16	15·0	15·0	15·1	15·1	15·1	15·2	15·3	15·4	15·5	15·6	15·7	15·8	16·0	16·1	16·3	16·5	16·7	16·9	17·1	17·3	17·5	17·7	17·9	18·1	18·3
17	16·0	16·0	16·1	16·1	16·1	16·2	16·3	16·4	16·5	16·6	16·7	16·8	17·0	17·1	17·3	17·5	17·7	17·9	18·1	18·3	18·5	18·7	18·9	19·1	19·3
18	17·0	17·0	17·1	17·1	17·1	17·2	17·3	17·4	17·5	17·6	17·7	17·8	18·0	18·1	18·3	18·5	18·7	18·9	19·1	19·3	19·5	19·7	19·9	20·1	20·3
19	17·9	17·9	18·0	18·1	18·1	18·2	18·3	18·4	18·5	18·6	18·7	18·8	19·0	19·1	19·3	19·5	19·7	19·9	20·1	20·3	20·5	20·7	20·9	21·1	21·3
20	18·8	18·8	18·9	19·0	19·0	19·1	19·2	19·3	19·4	19·5	19·6	19·8	20·0	20·1	20·3	20·5	20·7	20·9	21·1	21·3	21·5	21·7	21·9	22·1	22·3
21	19·7	19·7	19·8	19·9	20·0	20·1	20·2	20·3	20·4	20·5	20·6	20·8	21·0	21·2	21·4	21·6	21·8	22·0	22·2	22·4	22·6	22·8	23·0	23·2	23·4
22	20·7	20·7	20·8	20·9	21·0	21·1	21·2	21·3	21·4	21·5	21·6	21·8	22·0	22·2	22·4	22·6	22·8	23·0	23·2	23·4	23·6	23·8	24·1	24·3	24·5
23	21·7	21·7	21·8	21·9	22·0	22·1	22·2	22·3	22·4	22·5	22·6	22·8	23·0	23·2	23·4	23·6	23·8	24·0	24·2	24·4	24·6	24·8	25·1	25·3	25·5
24	22·6	22·7	22·8	22·9	23·0	23·1	23·2	23·3	23·4	23·5	23·6	23·8	24·0	24·2	24·4	24·6	24·8	25·0	25·2	25·4	25·6	25·8	26·1	26·3	26·5
25	23·5	23·6	23·7	23·8	23·9	24·0	24·1	24·2	24·3	24·5	24·6	24·8	25·0	25·2	25·4	25·6	25·8	26·0	26·2	26·4	26·6	26·8	27·1	27·3	27·5
26	24·5	24·6	24·7	24·8	24·9	25·0	25·1	25·2	25·3	25·5	25·6	25·8	26·0	26·2	26·4	26·6	26·9	27·1	27·3	27·5	27·7	27·9	28·2	28·4	28·6
27	25·5	25·6	25·7	25·8	25·9	26·0	26·1	26·2	26·3	26·5	26·6	26·8	27·0	27·2	27·4	27·6	27·9	28·2	28·4	28·6	28·8	29·0	29·3	29·5	29.7
28	26·4	26·5	26·6	26·7	26·8	26·9	27·0	27·1	27·2	27·4	27·6	27·8	28·0	28·2	28·4	28·6	28·9	29·2	29·4	29·6	29·9	30·1	30·4	30·6	30·8
29	27·3	27·4	27·5	27·6	27·7	27·8	27·9	28·1	28·2	28·4	28·6	28·8	29·0	29·2	29·4	29·6	29·9	30·2	30·4	30·6	30·9	31·2	31·5	31·7	31·9
30	28·2	28·3	28·4	28·5	28·6	28·7	28·8	29·0	29·2	29·4	29·6	29·8	30·0	30·2	30·4	30·6	30·9	31·2	31·4	31·6	31·9	32·2	32·5	32·7	33·0
31	29·1	29·2	29·3	29·5	29·6	29·7	29·8	30·0	30·2	30·4	30·6	30·8	31·0	31·2	31·4	31·7	32·0	32·3	32·5	32·7	33·0	33·3	33·6	33·8	34·1
32	30·0	30·1	30·3	30·4	30·5	30·7	30·8	31·0	31·2	31·4	31·6	31·8	32·0	32·2	32·4	32·7	33·0	33·3	33·6	33·8	34·1	34·4	34·7	34·9	35·2
33	30·9	31·0	31·2	31·3	31·4	31·6	31·8	32·0	32·2	32·4	32·6	32·8	33·0	33·2	33·4	33·7	34·0	34·3	34·6	34·9	35·2	35·5	35·8	36·0	36·3
34	31·8	31·9	32·1	32·2	32·3	32·5	32·7	32·9	33·1	33·4	33·5	33·8	34·0	34·2	34·4	34·7	35·0	35·3	35·6	35·9	36·2	36·5	36·8	37·1	37·4
35	32·7	32·8	33·0	33·2	33·1	33·4	33·6	33·8	34·0	34·2	34·4	34·7	35·0	35·2	35·4	35·7	36·0	36·3	36·6	36·9	37·2	37·5	37·8	38·1	38·4

B.

Tabelle zur Korrektion abgerahmter Milch.

Grade am Laktodensimeter	Temperatur der Milch in Graden Celsius.																							
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
18	17·2	17·2	17·3	17·3	17·3	17·3	17·4	17·5	17·6	17·7	17·8	17·9	18·0	18·1	18·2	18·4	18·6	18·8	18·8	19·1	19·3	19·5	19·7	19·9	20·1
19	18·2	18·2	18·3	18·3	18·3	18·3	18·4	18·5	18·6	18·7	18·8	18·9	19·0	19·1	19·2	19·4	19·6	19·8	19·9	20·1	20·3	20·5	20·7	20·9	21·1
20	19·2	19·2	19·3	19·3	19·3	19·3	19·4	19·5	19·6	19·7	19·8	19·9	20·0	20·1	20·2	20·4	20·6	20·8	20·9	21·1	21·3	21·5	21·7	21·9	22·1
21	20·2	20·2	20·3	20·3	20·3	20·3	20·4	20·5	20·6	20·7	20·8	20·9	21·0	21·1	21·2	21·4	21·6	21·8	21·9	22·1	22·3	22·5	22·7	22·9	23·1
22	21·1	21·2	21·3	21·3	21·3	21·3	21·4	21·5	21·6	21·7	21·8	21·9	22·0	22·1	22·2	22·4	22·6	22·8	22·9	23·1	23·3	23·5	23·7	23·9	24·1
23	22·0	22·1	22·2	22·3	22·3	22·3	22·4	22·5	22·6	22·7	22·8	22·9	23·0	23·1	23·2	23·4	23·6	23·8	23·9	24·1	24·3	24·5	24·7	24·9	25·1
24	22·9	23·0	23·1	23·2	23·2	23 2	23·3	23·4	23·5	23·6	23·7	23·9	24·0	24·1	24·2	24·4	24·6	24·8	24·9	25·1	25·3	25·5	25·7	25·9	26·1
25	23·8	23·9	24·0	24·1	24·1	24·1	24·2	24·3	24·4	24·5	24·6	24·8	25·0	25·1	25·2	25·4	25·6	25·8	25·9	26·1	26·3	26·5	26·7	26·9	27·1
26	24·8	24·9	25·0	25·1	25·1	25·1	25·2	25·3	25·4	25·5	25·6	25·8	26·0	26·1	26·3	26·5	26·7	26·9	27·0	27·2	27·4	27·6	27·8	28·0	28·2
27	25·8	25·9	26·0	26·1	26·1	26·1	26·2	26·3	26·4	26·5	26·6	26·8	27·0	27·1	27·3	27·5	27·7	27·9	28·1	28·3	28·5	28·7	28·9	29·1	29·3
28	26·8	26·9	27·0	27·1	27·1	27·1	27·2	27·3	27·4	27·5	27·6	27·8	28·0	28·1	28·3	28·5	28·7	28·9	29·1	29·3	29·5	29·7	29·9	30·1	30·3
29	27·8	27·9	28·0	28·1	28·1	28·1	28·2	28·3	28·4	28·5	28·6	28·8	29·0	29·1	29·3	29·5	29·7	29·9	30·1	30·3	30·5	30·7	30·9	31·1	31·3
30	28·7	28·8	28·9	29·0	29·0	29·1	29·2	29·3	29·4	29·5	29·6	29·8	30·0	30·1	30·3	30·5	30·7	30·9	31·1	31·3	31·5	31·7	31·9	32·1	32·3
31	29·7	29·8	29·9	30·0	30·0	30·1	30·2	30·3	30·4	30·5	30·6	30·8	31·0	31·2	31·4	31·6	31·8	32·0	32·2	32·4	32·6	32·8	33·0	33·2	33·4
32	30·7	30·8	30·9	31·0	31·0	31·1	31·2	31·3	31·4	31·5	31·6	31·8	32·0	32·2	32·4	32·6	32·8	33·0	33·2	33·4	33·6	33·9	34·1	34·3	34·5
33	31·7	31·8	31·9	32·0	32·0	32·1	32·2	32·3	32·4	32·5	32·6	32·8	33·0	33·2	33·4	33·6	33·8	34·0	34·2	34·4	34·6	34·9	35·2	35·4	35·6
34	32·7	32·8	32·9	32·9	33·0	33·1	33·2	33·3	33·4	33·5	33·6	33·8	34·0	34·2	34·4	34·6	34·8	35·0	35·2	35·4	35·6	35·9	36·2	36·4	36·7
35	33·6	33·7	33·8	33·8	33·9	34·0	34·1	34·2	34·3	34·4	34·6	34·8	35·0	35·2	35·4	35·6	35·8	36·0	36·2	36·4	36·6	36·9	37·2	37·4	37·7
36	34·6	34·7	34·8	34·8	34·9	35·0	35·1	35·2	35·3	35·4	35·6	35·8	36·0	36·2	36·4	36·6	36·9	37·1	37·3	37·5	37·7	38·0	38·3	38·5	38·8
37	35·6	35·7	35·8	35·8	35·9	36·0	36·1	36·2	36·3	36·4	36·6	36·8	37·0	37·2	37·4	37·6	37·9	38·2	38·4	38·6	38·8	39·1	39·4	39·6	39·9
38	36·5	36·6	36·7	36·8	36·9	37·0	37·1	37·2	37·3	37·4	37·6	37·8	38·0	38·2	38·4	38·6	38·9	39·2	39·4	39·7	39·9	40·2	40·5	40·7	41·0
39	37·4	37·5	37·6	37·7	37·8	37·9	38·0	38·2	38·3	38·4	38·6	38·8	39·0	39·2	39·4	39·6	39·9	40·2	40·4	40·7	41·0	41·3	41·6	41·8	42·1
40	38·3	38·4	38·5	38·6	38·7	38·8	38·9	39·1	39·2	39·4	39·6	39·8	40·0	40·2	40·4	40·6	40·9	41·2	41·4	41·7	42·0	42·3	42·6	42·9	43·2

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts in der Frauenmilch wurden verkleinerte Lactodensimeter vorgeschlagen (101). Sehr empfehlenswerth für eine rasche und genaue Bestimmung des specifischen Gewichts in der Milch ist die MOHR'sche Wage. (vergl. Bd. III, pag. 240).

Die Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassers (47). Man bringt in ein dünnwandiges, flaches Porcellanschälchen ca. 15 Grm. geschlämmten, mit Salzsäure extrahirten und geglühten Seesand und trocknet bei 100° bis zur Gewichtsconstanz. Man übergiesst dann mit der abgewogenen etwa 10 Grm. betragenden Milchmenge, trocknet im Wasserbad ein und dann 45 Minuten bei 100° und noch weitere 15 Minuten bei 105°. Das Trocknen wird dann je 30 Minuten bei 100° wiederholt, bis zwei auf einanderfolgende Wägungen um nicht mehr als 1·5 Milligrm. von einander abweichen. Die zulässige Fehlergrösse beträgt $\pm 0{\cdot}15\%$.

Berechnung des Trockensubstanzgehalts aus dem specifischen Gewicht und dem Fettgehalt: Liegen genaue Bestimmungen des specifischen Gewichts und des Fettgehaltes vor, so lässt sich eine sichere Berechnung des Gehalts an Trockensubstanz ausführen nach den von FLEISCHMANN (115, 47, 116) aufgestellten Formeln. Die Berechnung beruht auf der Thatsache, dass das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz nahezu constant ist und den Werth 1·6 besitzt, und dass dem specifischen Gewicht des Butterfettes bei 15° der Werth 0·93 zukommt. Wenn s das specifische Gewicht einer Milchprobe, t der procentische Gehalt an Trockensubstanz, f der procentische Gehalt an Fett, m das specifische Gewicht der Trockensubstanz bedeutet, so bestehen folgende Formeln:

$$t = 1{\cdot}2f + 2{\cdot}665\,\frac{100s - 100}{s},$$

$$f = 0{\cdot}833t - 2{\cdot}22\,\frac{100s - 100}{s},$$

$$s = \frac{1000}{1000 - 3{\cdot}75\,(t - 1{\cdot}2f)},$$

$$m = \frac{st}{st - (100s - 100)}.$$

Ausserdem ergibt sich der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz r aus

$$r = t - f.$$

Diese Formeln sind für die Milchcontrole sehr wichtig. Hat man s und f genau bestimmt, so ergeben sich t, m, r durch die Berechnung. Man erlangt somit Kenntniss von den 5 Grössen t, s, f, r, m, welche fast immer — die allerverwickeltsten Fälle ausgenommen — ein Urtheil ermöglichen wird über die Reinheit, bezw. über die Art der drei am häufigsten vorkommenden Verfälschungen: Verwässerung, Entrahmung, und Verwässerung mit Entrahmung. Die Grösse m bleibt unverändert, wenn die Milch verwässert und erhöht sich, wenn die Milch abgerahmt wird.

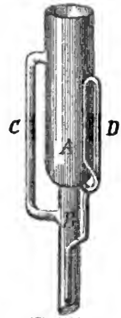
Die Grenzen, zwischen welchen sich die Werthe der in Rede stehenden 5 Grössen bewegen, sind folgende (116):

für s	von	1·0290	bis	1·0340,	Mittel	1·0315
f	„	2·5%	„	4·5%,	„	3·4%
t	„	10·3%	„	14·7%,	„	12·25%
r	„	7·8%	„	10·2%	„	8·8%
m	„	1·30	„	1·40	„	1·335

Nur in seltenen Fällen überschreiten die ersten 4 Werthe die untere und überschreitet m die obere der angegebenen Grenzen. »Stark gewässerte Milch zeigt für m den normalen, für alle anderen Grössen aber verhältnissmässig niedere Werthe. Stark entrahmte Milch zeigt für m einen auffallend hohen Werth, für s und r ebenfalls höhere Werthe oder annähernd den normalen Werth und für die übrigen Grössen verminderte Werthe.«

Bestimmung des Fettgehalts 1. die gewichtsanalytische Methode besteht in dem Extrahiren des Fettes aus der Milchtrockensubstanz mit Hilfe von Aether. Man wägt 10—12 Grm. Milch ab, bringt sie in einer geräumigen Porcellanschale mit einer zum Aufsaugen der Milch genügenden Menge Seesand zusammen und trocknet auf dem Wasserbad unter Zerkleinerung der Klümpchen mit einem scharfkantigen Glasstab so lange, bis sich keine neuen Klümpchen mehr bilden. Zuletzt zerreibt man noch mit einem kleinen Porcellanpistill und lässt noch 15 Minuten auf dem Wasserbade stehen.

Zum Ausziehen mit Aether dient der Soxhlet'sche Extractionsapparat (vergl. Fig. 239). Der weite Theil dieses Glasapparates *A* ist unten verschlossen und 35 Millim. weit. Das oben offene Ende wird mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden. Das angeschmolzene Glasrohr *B* ist 13—15 Millim. weit, *A* uud *B* sind durch das 8—9 Millim. weite Rohr *C* verbunden. An die tiefste Stelle von *A* ist der aus einer dickwandigen, nur 2—3 Millim. im Lichten starken Glasröhre *D* bestehende Heber angelöthet, dessen unteres Ende durch *B* hindurchgeht. Das Ende von *B* wird mit Hilfe eines Korkes auf ein ca. 100 Centim. fassendes gewogenes Kölbchen aufgesetzt.



(Ch. 239.)

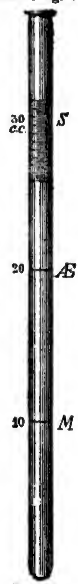
Zur Aufnahme der zu extrahirenden Trockenmasse dient eine Papierpatrone aus schwedischem Filtrirpapier, welche mit Hilfe eines Holzcylinders hergestellt wird, dessen Durchmesser nur ca. 4 Millim. kleiner ist, als der von *A*. Diese Patrone lässt man auf einem kleinen, nur 3 Millim. hohen Blechring am Boden von *A* ruhen, um die Oeffnung des Heberrohres offen zu halten. Der obere Rand der Papierhülse muss mindestens 3 Millim. unter dem höchsten Punkt der Heberkrümmung liegen. Das zur Herstellung der Papierhülse dienende Filtrirpapier muss zuvor entfettet sein, besonders, wenn es sich um die Fettbestimmung der Magermilch handelt.

In die Patrone wird nun der getroeknete Rückstand aus dem Schälchen bis auf das letzte Sandkorn eingefüllt und ein wenig entfettete Baumwolle, doch nicht bis zum Rand der Hülse, oben aufgebracht. Nachdem in das 100 Cbcm. Kölbchen ca. 25 Cbcm. wasserfreier Aether gefüllt sind, extrahirt man durch Erwärmen des Wasserbades über sehr kleinem Flämmchen. Der zurücktropfende Aether sammelt sich an, bis der Heber sein periodisch wiederkehrendes Spiel beginnt. Die Extraction erfordert in der Regel 3 Stunden. Von dem Ende derselben kann man sich durch eine Uhrglasprobe überzeugen. Man destillirt hierauf den Aether langsam ab, trocknet 45 Minuten bei 100° und 15 Minuten bei 105—110°, lässt erkalten und wägt. Hierauf trocknet man nochmals 30 Minuten bei 100° und wiederholt dies, bis zwei aufeinander folgende Wägungen um höchstens 1 Milligrm. von einander differiren.

Für Magermilch verwendet man eine entsprechend grössere Menge derselben und zum Aufsaugen an Stelle von Seesand Gyps, auch wird 4 Stunden extrahirt, bevor man die Uhrglasprobe anstellt. Die zulässigen Fehlergrenzen betragen für Milch ± 0·05 %, für Magermilch ± 0·03 %.

Der Soxhlet'sche Apparat hat in neuerer Zeit mehrfache Verbesserungen erfahren, auf welche wir hier nur hinweisen können.

Bestimmung des Fettgehaltes mit dem Lactobutyrometer. Diese von Marchand (117) erfundene und von Schmidt und Tollens (118) verbesserte Methode gründet sich darauf, dass, wenn Milch mit Alkohol und Aether geschüttelt wird, sich eine Lösung dieser Agentien in Fett bildet, welche namentlich nach Zusatz von etwas Natronlauge oder Essigsäure leicht aufsteigt. Aus der Höhe der sich ansammelnden alkoholisch-ätherischen Fettschicht lässt sich dann ein Schluss ziehen auf die vorhandene Fettmenge.



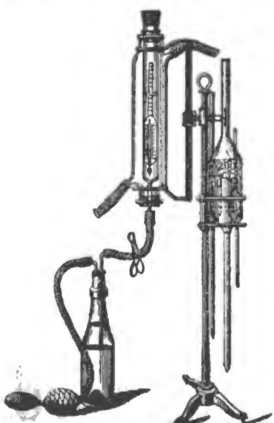
(Ch. 240.)

Zu dieser Bestimmung bedient man sich des Marchand'schen Lactobutyrometers (vergl. Fig. 240), einer ca. 36 Centim. langen, 12 Millim. weiten, unten geschlossenen Glasröhre. Dieselbe besitzt 3 Haupttheilstriche, bei 10 Cbcm. bezeichnet *M* (Milch), 20 Cbcm. bezeichnet *Æ* (Aether), 30 Cbcm. bezeichnet *S* (Spiritus); an dem obersten Abschnitt befindet sich eine Theilung in je $\frac{1}{10}$ Cbcm. Mit Hilfe von 3 Pipetten giebt man in die Röhre zuerst 10 Cbcm. Milch von 15°, dann 10 Cbcm. Aether und 3 Tropfen Natronlauge. Hierauf wird lebhaft solange geschüttelt, bis das Ganze das Aussehen von gekochtem Stärkemehl angenommen. Jetzt werden noch 10 Cbcm. Weingeist von 92° Tralles zugefügt, die man an der Wand herabfliessen lässt und dann wieder anhaltend geschüttelt. Man setzt dann die Röhre 10 Minuten lang in Wasser von 40—45° und hierauf 30 Minuten in Wasser von 20°; oder man lässt in Wasser von 45° allmählich abkühlen, bis die Temperatur 20° geworden. Man liest sodann die Höhe der abgeschiedenen Aetherfettschicht ab, indem man den unteren Meniskus als Grenze betrachtet.

Aus der nachstehenden Tabelle entnimmt man dann unmittelbar den Fettgehalt pro 100 Cbcm. Milch, welcher der abgelesenen Höhe der Aetherfettschicht entspricht.

Zehntel Cbcm. Aetherfett-lösung	In 100 Cbcm. Milch Grm. Fett	Zehntel Cbcm. Aetherfett-lösung	In 100 Cbcm. Milch Grm. Fett	Zehntel Cbcm. Aetherfett-lösung	In 100 Cbcm. Milch Grm. Fett	Zehntel Cbcm. Aetherfett-lösung	In 100 Cbcm. Milch Grm. Fett	Zehntel Cbcm. Aetherfett-lösung	In 100 Cbcm. Milch Grm. Fett
1	1·339	11·5	3·481	22	6·518	32·5	11·747	43	16·976
1·5	1·441	12	3·583	22·5	6·767	33	11·996	43·5	17·225
2	1·543	12·5	3·685	23	7·016	33·5	12·245	44	17·474
2·5	1·645	13	3·787	23·5	7·265	34	12·494	44·5	17·723
3	1·747	13·5	3·889	24	7·514	34·5	12·743	45	17·972
3·5	1·849	14	3·991	24·5	7·763	35	12·992	45·5	18·221
4	1·951	14·5	4·093	25	8·012	35·5	13·241	46	18·470
4·5	2·053	15	4·195	25·5	8·261	36	13·490	46·5	18·719
5	2·155	15·5	4·297	26	8·510	36·5	13·739	47	18·968
5·5	2·257	16	4·399	26·5	8·759	37	13·988	47·5	19·217
6	2·359	16·5	4·501	27	9·008	37·5	14·237	48	19·466
6·5	2·461	17	4·628	27·5	9·257	38	14·486	48·5	19·715
7	2·563	17·5	4·792	28	9·506	38·5	14·735	49	19·964
7·5	2·665	18	4·956	28·5	9·755	39	14·984	49·5	20·213
8	2·767	18·5	5·129	29	10·004	39·5	15·233	50	20·462
8·5	2·869	19	5·306	29·5	10·253	40	15·482	50·5	20·711
9	2·971	19·5	5·483	30	10·502	40·5	15·731	51	20·960
9·5	3·073	20	5·660	30·5	10·751	41	15·980	51·5	21·209
10	3·175	20·5	5·837	31	11·000	41·5	16·229	52	21·458
10·5	3·277	21	6·020	31·5	11·249	42	16·478	52·5	21·707
11	3·379	21·5	6·269	32	11·498	42·5	16·727		

Diese Methode giebt für Milch, deren Fettgehalte über 3·5 % nicht hinausgehen, gute Resultate, Zahlen, welche sich von den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen um weniger als 0·2 % unterscheiden. Sie ist daher ihrer leichten Ausführbarkeit wegen insbesondere für praktische Zwecke sehr empfehlenswerth, ist aber für wissenschaftliche und forensische Zwecke nicht zuverlässig genug. Man hat nämlich verschiedentlich beobachtet, dass Milchproben vorkommen, aus denen sich die Aetherfettschicht nicht vollständig abscheidet. Die Methode ist auch nur anwendbar für Milch, welche in 100 Cbcm. mehr als 1·34 Grm. Fett enthält (47).



(Ch. 241.)

Die SOXHLET'sche F e t t b e s t i m m u n g s m e t h o d e (119) beruht darauf, dass wenn man Milch unter Zusatz von Kali mit Aether schüttelt, sich eine ätherische Fettlösung bildet, welche alles Fett enthält. Aus dem mit Hilfe eines Aräometers ermittelten specifischen Gewicht der ätherischen Fettlösung lässt sich daher der Fettgehalt berechnen, da wenn man stets unter gleichen Bedingungen arbeitet, eine Aethermenge in der Milch zurückgehalten wird, welche constant ist. Es kommt also auf strenges Einhalten und gleiches Verfahren bei allen Bestimmungen wesentlich an.

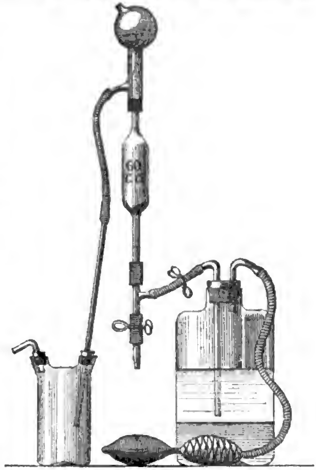
Um das Abheben der Fettlösung und die Beobachtung mit Hilfe des Aräometers zu erleichtern, hat SOXHLET einen Apparat construirt, der so handlich ist, dass die Methode, welche an Schärfe der gewichts-

analytischen gleichkommt, auch Eingang in die Praxis der Milchkontrole und der Meiereien gefunden hat.

Der Apparat (vergl. Fig. 241) besteht aus einer Schüttelflasche (Bierflasche) von 300 Cbcm. Inhalt mit spritzflaschenartigem Aufsatz. Das Steigrohr des letzteren ist verbunden mit einer zur Aufnahme der Aetherfettlösung und des Aräometers bestimmten Röhre, deren Durchmesser etwa 0·2 Centim. weiter ist als der Schwimmkörper des Aräometers. Diese Röhre ist mit einem Kühlapparat umgeben. Das Stativ desselben dient ausserdem zum Tragen von drei Pipetten von resp. 200, 60, 10 Cbcm.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Man füllt 200 Cbcm. Milch, deren Temperatur vorher auf 17·5° gebracht ist, in die Schüttelflasche, fügt 10 Cbcm. Kalilauge vom spec. Gew. 1·26—1·27 (400 Grm. Aetzkali pro Liter) hinzu, schüttelt gut durch und fügt nun noch 60 Cbcm. wasserhaltigen Aether hinzu, der auf die Temperatur von 16·5—18·5 gebracht wurde.

Den Aether bewahrt man, damit er stets mit Wasser gesättigt bleibe, über Wasser auf in einer Flasche, die zweckmässig mit einer von SOXHLET herrührenden bürettenartigen Einrichtung zum Abmessen des Aethers verbunden wird, welche aus beistehender Fig. 242 hinreichend verständlich sein dürfte.



(Ch. 242.).

Man schüttelt nach dem Zusatz des Aethers eine halbe Minute heftig, bringt hierauf in ein grösseres Gefäss mit Wasser von 17—18° und schüttelt ¼ Stunde lang von je ½ zu ½ Minute ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Zuweilen entlaste man die Flüssigkeit durch Lüften des Stöpsels vom Druck der Aetherdämpfe. Nach weiterem viertelstündigem Stehen hat sich die Aetherfettschicht klar an der Oberfläche gesammelt. Die Absonderung derselben kann durch Erwärmen auf 25°, oder durch eine langsam drehende Bewegung bei geneigter Lage, am besten aber durch Centrifugiren beschleunigt werden. Einer sehr langsamen Abscheidung der Aetherfettschicht begegnet man nach ENGSTRÖM dadurch, dass man zu den 200 Cbcm. Milch soviel Eisessig (20—30 Tropfen) zusetzt, dass ein deutliches Gerinnen der Milch eintritt. Hierauf fügt man 60 Cbcm. Aether zu, schüttelt eine halbe Minute lang, lässt 13 bis 15 Cbcm. Kalilauge zufliessen und behandelt die Probe weiter nach SOXHLET's Vorschrift (47).

Bei Magermilch verfährt man ebenso wie bei ganzer Milch, setzt jedoch noch 20 bis 25 Tropfen einer Seifenlösung zu, welche man darstellt durch Lösen von 15 Grm. Stearinsäure (Kerze) in 25 Cbcm. Alkohol und 10 Cbcm. Kalilauge (s. o.), Erhitzen — einige Minuten lang — im Wasserbade, bis alles klar gelöst und Auffüllen auf 100 Cbcm. Die Lösung scheidet bei längerem Stehen etwas Seife aus, die sich aber beim Erwärmen auf 30° leicht wieder löst. In den meisten Fällen wird es hier von Vortheil sein, die Abscheidung der Aetherlösung durch Centrifugiren zu beschleunigen.

Nach dem Abscheiden der Aetherfettschicht lässt man dieselbe mit Hilfe des Gebläses in die Röhre im Kühlapparat aufsteigen, während das Wasser des letzteren auf 16·5—18·5° erhalten wird. Man lässt nun das Aräometer in der Aetherfettlösung schwimmen, während die Röhre zur Verhütung eines Verdunstungsverlusts mit dem Stöpsel verschlossen ist.

Man bedient sich zweier Aräometer, von denen das eine für Milch, das andere für Magermilch bestimmt ist. Das erstere trägt auf der Skala die Grade 66—43, entsprechend den spec. Gewichten 0·766—0·743 bei 17·5°, das letztere die Grade 43—21, entsprechend den spec. Gew. 0·743—0·721 bei derselben Temperatur.

Nach dem Temperaturausgleich liest man die Grade der Aräometerskala an der tiefsten Stelle des Meniscus ab und notirt zugleich die Temperatur des an dem Aräometer befestigten, in Zehntel Grade getheilten Thermometers.

Die Ablesung der Aräometerskala ist dann auf 17·5° zu reduciren. Beträgt die Temperatur weniger als 17·5, so ist von der Aräometerablesung ebenso viel in Zehntelgraden zu subtrahiren, als der Unterschied der Temperaturen in Zehntelgraden beträgt. Ist die Beobachtungstemperatur höher als 17·5, so hat man den Unterschied in Zehnteln zu addiren.

Beträgt z. B. die Ablesung bei 16·8° 61·5, so beträgt dieselbe auf 17·5 reducirt: 60·8.

Der zugehörige Procentgehalt ergiebt sich aus der folgenden Tabelle.

Tafel

zur Bestimmung des Fettgehalts von Magermilch in Gewichtsprocenten aus dem spec. Gewichte der Aetherfettlösung bei 17·5° C. nach SOXHLET.

Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.
21·1	0·00	25·5	0·41	29·9	0·82	34·3	1·22	38·7	1·64
21·2	0·01	25·6	0·42	30.	0·83	34·4	1·23	38·8	1·65
21·3	0·02	25·7	0·43	30·1	0·84	34·5	1·24	38·9	1·66
21·4	0·03	25·8	0·44	30·2	0·85	34·6	1·24	39	1·67
21·5	0·04	25·9	0·45	30·3	0·86	34·7	1·25	39·1	1·68
21·6	0·05	26	0·46	30·4	0·87	34·8	1·26	39·2	1·69
21·7	0·06	26·1	0·47	30·5	0·88	34·9	1·27	39·3	1·70
21·8	0·07	26·2	0·48	30·6	0·88	35	1·28	39·4	1·71
21·9	0·08	26·3	0·49	30·7	0·89	35·1	1·29	39·5	1·72
22	0·09	26·4	0·50	30·8	0·90	35·2	1·30	39·6	1·73
22·1	0·10	26·5	0·50	30·9	0·91	35·3	1·31	39·7	1·74
22·2	0·11	26·6	0·51	31	0·92	35·4	1·32	39·8	1·75
22·3	0·12	26·7	0·52	31·1	0·93	35·5	1·33	39·9	1·76
22·4	0·13	26·8	0·53	31·2	0·94	35·6	1·33	40	1·77
22·5	0·14	26·9	0·54	31·3	0·95	35·7	1·34	40·1	1·78
22·6	0·15	27	0·55	31·4	0·95	35·8	1·35	40·2	1·79
22·7	0·16	27·1	0·56	31·5	0·96	35·9	1·36	40·3	1·80
22·8	0·17	27·2	0·57	31·6	0·97	36	1·37	40·4	1·81
22·9	0·18	27·3	0·58	31·7	0·98	36·1	1·38	40·5	1·82
23	0·19	27·4	0·59	31·8	0·99	36·2	1·39	40·6	1·83
23·1	0·20	27·5	0·60	31·9	1·00	36·3	1·40	40·7	1·84
23·2	0·21	27·6	0·60	32	1·01	36.4	1·41	40·8	1·85
23·3	0·22	27·7	0·61	32·1	1·02	36·5	1·42	40·9	1·86
23·4	0·23	27·8	0·62	32·2	1·03	36·6	1·43	41	1·87
23·5	0·24	27·9	0·63	32·3	1·04	36·7	1·44	41·1	1·88
23·6	0·25	28	0·64	32·4	1·05	36·8	1·45	41·2	1·89
23·7	0·25	28·1	0·65	32·5	1·05	36·9	1·46	41·3	1·90
23·8	0·26	28·2	0·66	32·6	1·06	37	1·47	41·4	1·91
23·9	0·27	28·3	0·67	32·7	1·07	37·1	1·48	41·5	1·92
24	0·28	28·4	0·68	32·8	1·08	37·2	1·49	41·6	1·93
24·1	0·29	28·5	0·69	32·9	1·09	37·3	1·50	41·7	1·94
24·2	0·30	28·6	0·70	33	1·10	37·4	1·51	41·8	1·95
24·3	0·30	28·7	0·71	33·1	1·11	37·5	1·52	41·9	1·96
24·4	0·31	28·8	0·72	33·2	1·12	37·6	1·53	42	1·97
24·5	0·32	28·9	0·73	33·3	1·13	37·7	1·54	42·1	1·98
24·6	0·33	29	0·74	33·4	1·14	37·8	1·55	42·2	1·99
24·7	0·34	29·1	0·75	33·5	1·15	37·9	1·56	42·3	2·00
24·8	0·35	29·2	0·76	33·6	1·15	38	1·57	42·4	2·01
24·9	0·36	29·3	0·77	33·7	1·16	38·1	1·58	42·5	2·02
25	0·37	29·4	0·78	33·8	1·17	38·2	1·59	42·6	2·03
25·1	0·38	29·5	0·79	33·9	1·18	38·3	1·60	42·7	2·04
25·2	0·39	29·6	0·80	34	1·19	38·4	1·61	42·8	2·05
25·3	0·40	29·7	0·80	34·1	1·20	38·5	1·62	42·9	2·06
25·4	0·40	29·8	0·81	34·2	1·21	38·6	1·63	43	2·07

Tafel
zur Bestimmung des Fettgehaltes von Vollmilch in Gewichtsprocenten aus dem spec. Gewichte der Aetherfettlösung bei 17·5° C. nach SOXHLET.

Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.
43	2·07	47·7	2·61	52·3	3·16	56·9	3·74	61·5	4·39
43·1	2·08	47·8	2·62	52·4	3·17	57	3·75	61.6	4·40
43·2	2·09	47·9	2·63	52·5	3·18	57·1	3·76	51·7	4·42
43·3	2·10	48	2·64	52·6	3·20	57·2	3·78	61·8	4·44
43·4	2·11	48·1	2·66	52·7	3·21	57·3	3·80	61·9	4·46
43·5	2·12	48·2	2·67	52·8	3·22	57·4	3·81	62	4·47
43·6	2·13	48·3	2·68	52·9	3·23	57·5	3·82	62·1	4·48
43·7	2·14	48·4	2·70	53	3·25	57·6	3·84	62·2	4·50
43·8	2·16	48·5	2·71	53·1	3·26	57·7	3·85	62·3	4·52
43·9	2·17	48·6	2·72	53·2	3·27	57·8	3·87	62·4	4·53
44	2·18	48·7	2·73	53·3	3·28	57·9	3·88	62·5	4·55
44·1	2·19	48·8	2·74	53·4	3·29	58	3·90	62·6	4·56
44·2	2·20	48·9	2·75	53·5	3·30	58·1	3·91	62·7	4·58
44·3	2·22	49	2·76	53·6	3·31	58·2	3·92	62·8	4·59
44·4	2·23	49·1	2·77	53·7	3·33	58·3	3·93	62·9	4·61
44·5	2·24	49·2	2·78	53·8	3·34	58·4	3·95	63	4·63
44·6	2·25	49·3	2·79	53·9	3·35	58·5	3·96	63·1	4·64
44·7	2·26	49·4	2·80	54	3·37	58·6	3·98	63·2	4·66
44·8	2·27	49·5	2·81	54·1	3·38	58·7	3·99	63·3	4·67
44·9	2·28	49·6	2·83	54·2	3·39	58·8	4·01	63·4	4·69
45	2·30	49·7	2·84	54·3	3·40	58·9	4·02	63·5	4·70
45·1	2·31	49·8	2·86	54·4	3·41	59	4·03	63·6	4·71
45·2	2·32	49·9	2·87	54·5	3·43	59·1	4·04	63·7	4·73
45·3	2·33	50	2·88	54·6	3·45	59·2	4·06	63·8	4·75
45·4	2·34	50·1	2·90	54·7	3·46	59·3	4·07	63·9	4·77
45·5	2·35	50·2	2·91	54·8	3·47	59·4	4·09	64	4·79
45·6	2·36	50·3	2·92	54·9	3·48	59·5	4·11	64·1	4·80
45·7	2·37	50·4	2·93	55	3·49	59·6	4·12	64·2	4·82
45·8	2·38	50·5	2·94	55·1	3·51	59·7	4·14	64·3	4·84
45·9	2·39	50·6	2·96	55·2	3·52	59·8	4·15	64·4	4·85
46	2·40	50·7	2·97	55·3	3·53	59·9	4·16	64·5	4·87
46·1	2·42	50·8	2.98	55·4	3·55	60	4·18	64·6	4·88
46·2	2·43	50·9	2·99	55·5	3·56	60·1	4·19	64·7	4·90
46·3	2·44	51	3·00	55·6	3·57	60·2	4·20	64·8	4·92
46·4	2·45	51·1	3·01	55·7	3·59	60·3	4·21	64·9	4·93
46·5	2·46	51·2	3·03	55·8	3·60	60·4	4·23	65	4·95
46·6	2·47	51·3	3·04	55·9	3·61	60·5	4·24	65·1	4·97
46·7	2·49	51·4	3·05	56	3·63	60·6	4·26	65·2	4·98
46·8	2·50	51·5	3·06	56·1	3·64	60·7	4·27	65·3	5·00
46·9	2·51	51·6	3·08	56·2	3·65	60·8	4·29	65·4	5·02
47	2·52	51·7	3·09	56·3	3·67	60·9	4·30	65·5	5·04
47·1	2·54	51·8	3·10	56·4	3·68	61	4·32	65·6	5·05
47·2	2·55	51·9	3·11	56·5	3·69	61·1	4·33	65·7	5·07
47·3	2·56	52	3·12	56·6	3·71	61·2	4·35	65·8	5·09
47·4	2·57	52·1	3·14	56·7	3·72	61·3	4·36	65·9	5·11
47·5	2·58	52·2	3·15	56·8	3·73	61·4	4·37	66	5·12
47·6	2·60								

Nach dem Gebrauch des Apparates füllt man die Beobachtungsröhre behufs Reinigung mit Alkohol oder mit Aether, entfernt das Aräometer und lässt leerlaufen.

Hunderte von vergleichenden Bestimmungen lieferten bei vorschriftsmässiger Ausführung Ergebnisse, welche ebenso genau und sicher sind, wie diejenigen der Gewichtsanalyse (47).

In neuester Zeit hat LAVALE einen als Lactokrit bezeichneten Apparat construirt (120), welcher auf der Anwendung der Centrifugalkraft beruht und Resultate liefert, die mit den gewichtsanalytischen sehr gut übereinstimmen. Der Apparat ist in erster Linie für die Besitzer von LAVALE'schen Centrifugen (Vergl. Bd .II, pag. 373) bestimmt. Die Methode hat daher den Charakter einer speciell meiereitechnischen, weshalb wir uns auf diesen Hinweis hier beschränken.

Die optischen Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch beruhen

auf der Voraussetzung, dass der Grad der Durchsichtigkeit abhänge von der Zahl der Milchkügelchen in der Raumeinheit, und dass demnach die Länge der Schicht, durch welche ein Lichtstrahl hindurchzudringen vermag, einen Maassstab bilde für den Fettgehalt der Milch. Diese Grundlagen sind aber unsicher, da der Grad der Durchsichtigkeit nicht allein von der Zahl, sondern auch von der relativen Grösse der Milchkügelchen abhängt, und da auch das in der Milch gequollene Caseïn in gewissem Grade die Durchsichtigkeit der Milch beschränkt (vergl. o. bei Filtriren der Milch).

Die optischen Methoden liefern daher keine völlig zuverlässigen, wohl aber für Vorprüfungen, praktische Zwecke, zuweilen genügende Resultate, weshalb wir auf eine nähere Beschreibung hier verzichten. Als am zweckmässigsten hat sich das FESER'sche Lactoskop bewährt. Vergleichende Versuche mit diesem Lactoskop vergl. DU ROI (122) und VIETH (69). Eine nähere Beschreibung der wichtigeren Lactoskope vergl. bei KIRCHNER (3).

Bestimmung des Gesammt-Stickstoffs der Milch. Dieselbe geschieht am zweckmässigsten nach der KJELDAHL'schen Methode. Nach KREUSLER (123) erhält man bei hinreichend langer Digerirzeit genaue Resultate. Auch die Verbrennung der Milch mit Natronkalk, am besten im eisernen Rohr im Wasserstoffstrom, ist anwendbar (123), wobei die günstigsten Resultate erhalten wurden, als die Milch unmittelbar mit dem Natronkalk in's Schiffchen gefüllt wurde, annähernd genaue auch bei Anwendung von Strontiumsulfat oder Calciumcarbonat zum Eintrocknen.

Bestimmung der Summe der Eiweisskörper.

a) Die Methode von RITTHAUSEN (44) beruht darauf, dass die Eiweisskörper durch überschüssiges Kupferoxydhydrat vollkommen gefällt werden. Zur Bestimmung werden 20 oder 10 Cbcm. Milch abgewogen, auf mindestens das 20fache verdünnt und mit 10 resp. 5 Cbcm. einer Lösung versetzt, welche enthält pro Liter 63·5 Grm. krystallisirten Kupfervitriol. Dann fügt man die zur Abscheidung des Kupferoxydes nothwendige Menge Natronlauge hinzu. Letztere wird so bereitet, dass 10 Cbcm. derselben 10 Cbcm. der Kupferlösung zerlegen. In Folge der Alkalität der Milch gebraucht man bei der Bestimmung nur $\frac{7}{10}$ der berechneten Natronmenge. Die Neutralisation muss genau erfolgen, da freie Säure, wie überschüssiges Alkali Kupfer in Lösung halten. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether — bis der letztere fettfrei abläuft — zuletzt nochmals mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure und dann 1—2 Stunden bei 125° getrocknet und gewogen. Durch Glühen erfährt man den Antheil an Kupferoxyd und Asche. Der Glührückstand ist übrigens stets auf einen Gehalt an Kohle zu untersuchen und diese eventuell abzuziehen. Die Differenz ergiebt die Menge des Gesammteiweisses. Sicherer noch ist, den Kupferniederschlag nach DUMAS zu verbrennen (124). Die alkoholisch-ätherische Lösung lässt sich auch zur Bestimmung des Fettes (44), das wässrige Filtrat vom Kupferniederschlag zur Bestimmung des Milchzuckers (s. u.) benützen.

b) Die Methode von L. LIEBERMANN (23) beruht auf der Fällbarkeit der Eiweisskörper durch Tannin. Die Tanninlösung wird bereitet durch Lösen von 20 Grm. Tannin in 400 Cbcm. Alkohol und 40 Cbcm. Essigsäure und Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter. 20 Cbcm. Milch werden mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und nach Zusatz von 5 Cbcm. einer 18proc. Kochsalzlösung so lange mit Tannin versetzt, bis keine Verstärkung der Fällung mehr bemerkbar. Man lässt absetzen, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und bestimmt den Stickstoffgehalt des Niederschlags inclus. Filter.

c) Methode der Eiweissbestimmung durch Alkoholfällung (besonders empfohlen für menschliche Milch). HOPPE-SEYLER (125) giebt folgendes Verfahren an: 20 Cbcm. Milch werden mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, dann mit dem vierfachen Volumen starken, kalten Alkohols versetzt, umgerührt, eine Stunde lang stehen gelassen, durch ein gewogenes Filter filtrirt. Der Niederschlag wird mit kaltem 60proc. Alkohol 6—8mal, dann noch mit Aether gewaschen und bei 120—125° getrocknet und gewogen. In dem alkoholischen Filtrat bleibt noch etwas Eiweiss, das durch Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit 60proc. Alkohol gewonnen wird. Das Filtrat hiervon, auf ein kleines Volumen eingeengt, giebt mit Tannin noch einen geringen Niederschlag, der wie die anderen Niederschläge auf kleinem gewogenem Filter gesammelt, mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen wird. Die Asche aller Filter wird von dem Gesammtgewicht abgezogen. STEN STENBERG setzt behufs Fällung soviel Alkohol zu, dass die Flüssigkeit 85§ davon enthält (126).

CHRISTENN, welcher die Methoden der Analyse der Frauenmilch einer vergleichenden Prüfung unterzog (107) empfiehlt folgenden Weg: 10 Cbcm. Frauenmilch werden mit 10 Cbcm. Aether und 20 Cbcm. Alkohol versetzt und umgerührt. Es wird auf ein gewogenes Filter filtrirt, mit demselben Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen, bis das Filtrat hell und das Caseïn auf dem Filter pulverförmig wird. Der Rückstand enthält die Eiweisskörper, welche bei 95—100° (bis zur Gewichtsconstanz d. Ref.) getrocknet und gewogen werden. Die Filterasche wird abgezogen. In dem Filtrat bestimmte Verfasser auch noch Fett, Milchzucker, Salze (löslicher Antheil).

Bestimmung von Caseïn, Albumin, Globulin etc.

a) Bestimmung des Caseins und Albumins (in Kuh- und Ziegenmilch) nach HOPPE-SEYLER (127). 20 Cbcm. Milch werden mit Wasser auf 400 Cbcm. verdünnt, unter Umrühren sehr verdünnte Essigsäure hinzugetröpfelt, bis ein flockiger Niederschlag entsteht, dann ¼ bis ½ Stunde lang Kohlensäure hindurch geleitet und 12 Stunden zur Klärung stehen gelassen. Ist diese geglückt, so filtrirt man erst die klare Flüssigkeit, zuletzt den Niederschlag mit Hilfe zurückgegossener Portionen des Filtrates auf ein gewogenes Filter, und wäscht einmal mit Wasser. Hierauf wird der Niederschlag einmal mit Alkohol, dann mit Aether extrahirt, bei 120—125° getrocknet und gewogen. Die Filterasche ist abzuziehen.

Das Filtrat vom Caseïnniederschlag wird in einer geräumigen Porcellanschale einige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Scheidet sich das Albumin nicht hinreichend flockig aus, so fügt man vorsichtig einige Tröpfchen Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit hinzu (128). Der Albuminniederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 120 bis 125° getrocknet und gewogen. Die Asche ist abzuziehen. Das Albumin in dieser Weise bestimmt enthält wahrscheinlich die kleinen Mengen des vorhandenen Lactoglobulins (d. Ref.).

b) Modifikationen der Caseïn- und Albuminbestimmung, anwendbar für menschliche Milch.

Man versetzt 10—20 Cbcm. Milch mit dem 3—4 fachen Vol. gesättigter Bittersalzlösung und sättigt noch durch Eintragen von gepulvertem Bittersalz vollkommen aus, bis ein Rest des letzteren ungelöst bleibt. Man lässt einige Stunden unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt auf ein mit Bittersalzsaturation befeuchtetes Filter, wäscht 6—8 mal mit derselben Flüssigkeit. Aus dem gesammten Filtrat scheidet man das Albumin nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Erhitzen zum Sieden ab. Man sammelt das Albumin auf gewogenem Filter, trocknet bei 120—125° und zieht das Gewicht des Glührückstandes ab (125). Das Caseïn (inclus. Globulin) würde sich dann berechnen lassen, wenn man mit dem Magnesiumsulfatniederschlag eine Stickstoffbestimmung ausführen wollte (d. Ref.)

J. SCHMIDT (32, 33) modificirt die sub a) beschriebene Methode für Frauenmilch dahin, dass 20 Cbcm. der letzteren nach 10facher Verdünnung mit Wasser tropfenweise so lange mit 0·4 proc. Essigsäure versetzt werden, bis ein körniger Niederschlag entsteht. Dann wird unter Erwärmen auf 40° eine halbe Stunde lang Kohlensäure eingeleitet und nach 20—24 Stunden filtrirt etc. Das Weitere vergl. unter a).

PFEIFFER (129) verwendet zur Abscheidung des Caseïns eine verdünnte Salzsäure (2·2 officin. concentrirte Salzsäure und 100 Thle. Wasser), nachdem durch Vorversuche mit je 2 Cbcm. Milch ermittelt ist, wie viel Tropfen erforderlich sind, um das Caseïn bei 60—70° gerinnen zu machen. Die Bestimmung wird dann mit 10 Cbcm. Milch ausgeführt, das Caseïn mit höchstens 20 Cbcm. destillirtem Wasser gewaschen, entfettet etc. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Albumins durch Kochen.

Die Bestimmung des Caseins nach LEHMANN (130) gründet sich auf das Verhalten der Milch zu porösem Thon (vergl. oben pag. 252). Die gebrannten, untertassenförmigen Thonschalen müssen einen genügenden Grad von Feinporigkeit besitzen, um die kleinsten Fettkügelchen nicht eindringen zu lassen. Für die Bestimmung werden dieselben auf 100° erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser angefeuchtet, auf ein Glasgefäss gesetzt, in welchem sich eine dünne Schicht Schwefelsäure befindet. Man verwendet 9—10 Grm. Milch, welche mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und auf den mittleren Theil der Platte ausgegossen werden. Um die Verdunstung zu beschränken, wird mit einem Uhrglas bedeckt. Nach 1—2 Stunden ist das Milchserum derart von der Platte aufgesogen, dass man den aus Caseïn und Fett bestehenden Rückstand vermittelst eines gut zugeschärften Hornspatels abnehmen und in ein gewogenes Uhr-

gläschen bringen kann. Der Rückstand, bei 105° getrocknet, liefert Caseïn plus Fett. Bringt man denselben auf ein gewogenes Filter, so lassen sich Fett und Caseïn gesondert bestimmen. Auch hier ist vom Caseïn die Asche in Abzug zu bringen.

Vergleichende Caseïn- und Fettbestimmungen lieferten nach dieser Methode Resultate, welche mit den gewichtsanalytischen befriedigend übereinstimmten (14), (vergl. a. LEHMANN und WEIN im Tagebl. d. Naturf. Versamml. München 1877).

Bestimmung von Caseïn, Lactoglobulin, Lactalbumin, Lactoproteïn in der Kuhmilch. Der Ref. kann vorläufig auf Grund eigener bei der Analyse von Colostrum gemachter Erfahrung den folgenden Gang der Analyse empfehlen.

20 Cbcm. Milch resp. Colostrum werden mit 80 Cbcm. destillirtem Wasser versetzt und 2—2½ Cbcm. sehr verdünnter Essigsäure (ca 5 proc.) auf einmal zugesetzt. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden stehen, filtrirt dann das Caseïn auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, Alkohol, entfettet im SOXHLET'schen Apparat (s. oben pag. 265), trocknet bei 110 bis 120° bis zur Constanz des Gewichts und zieht die Filterasche ab.

Das Filtrat wird mit verdünnter Sodalösung bis zur neutralen oder sehr schwach sauren Reaction neutralisirt, wobei die Flüssigkeit etwas opalescent wird. Man fügt dann auf je 100 Grm. des Filtrats mindestens 125 Grm. feingepulvertes krystallisirtes Bittersalz hinzu, so dass noch ein Theil ungelöst bleibt, lässt unter sehr häufigem Umrühren längere Zeit stehen und filtrirt am andern Tag auf ein grosses Filter und wäscht mehrmals mit einer vollkommen gesättigten Bittersalzlösung aus. Der Niederschlag enthält das Lactoglobulin. Für dessen Bestimmung ist es am zweckmässigsten, das ganze Filter in Stücke zu zerreissen und mit viel Wasser im Becherglas zu zerrühren, auch mehrere Stunden unter Umrühren stehen zu lassen. Es wird dann von den Papierfasern abfiltrirt, und ausgewaschen. Zu dem Filtrat setzt man einige Cbcm. verdünnte Essigsäure (5 proc.) und erhitzt im kochenden Wasserbad 1 Stunde lang. Hierbei scheidet sich das Globulin durch Gerinnung flockig aus. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gewogen, Von dem Gewicht wird die Asche abgezogen.

Das Bittersalzfiltrat von dem Globulinniederschlag wird ebenfalls mit einigen Cbcm. verdünnter Essigsäure versetzt und durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht, genau in derselben Weise, wie es soeben für das Globulin beschrieben wurde. Man erfährt so das Gewicht des Lactalbumins.

Aus dem Filtrat von dem in der Hitze geronnenen Albumin erhält man durch Phosphorwolframsäure nach Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, den man als vom sogen. Lactoproteïn herrührend betrachten darf. Dieser Niederschlag wird in der Weise filtrirt, dass man zuerst nur die klare Lösung, zuletzt erst den Niederschlag aufs Filter bringt. Dann wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Mit dem Filter wird eine Stickstoffbestimmung vorgenommen, und hiernach die Menge dieses Eiweissrestes als solcher, d. h. noch zum Albumin gehörig, oder als Lactoproteïn in Rechnung gebracht.

Das Filtrat von coagulirtem Lactoglobulin (s. o.) liefert einen ähnlichen Stickstoffrest im Filtrat, der ebenso bestimmt werden kann. Hierdurch wird es wiederum wahrscheinlich, dass Lactoproteïn aus kleinen Mengen löslicher, nicht coagulirender Eiweissmodificationen besteht, welche unter dem Einfluss von Säure und Wärme aus den ursprünglichen Eiweisskörpern entstehen.

Da Globulin und Albumin beim Erhitzen nur unvollständig coaguliren, vermeidet SEBELIEN (Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 1889, pag. 135) deren Ausscheidung in der Wärme vollständig und ermittelt die Eiweisskörper der Milch durch eine Combination folgender Stickstoffbestimmungen (nach KJELDAHL): 1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs der Milch; 2. Bestimmung des durch Tannin fällbaren Stickstoffs (Gesammt-Eiweiss); 3. Bestimmung des durch Magnesiumsulfat fällbaren Stickstoffs (Globulin, Caseïn); 4. Bestimmung des durch verdünnte Essigsäure fällbaren Stickstoffs (Caseïn). Aus 2—3 ergiebt sich die Menge des Lactalbumins, aus 3—4 (annähernd genau) die Menge des Lactoglobulins, aus 4 Caseïn, aus 1—2 Nichtproteïnstickstoff).

Die Bestimmung der Nichtproteïnstoffe geschieht entweder indirect aus der Differenz des Gesammtstickstoffs und Eiweissstickstoffs, oder direct, indem man die Eiweisskörper nach RITTHAUSEN (s. o.), oder durch Tannin, oder durch Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Salzsäure ausscheidet, das Filtrat resp. aliquote Theile desselben im HOFMEISTER'schen Schälchen verdunstet und darin eine Stickstoffbestimmung vornimmt.

Die Bestimmung des Milchzuckers wird entweder gewichtsanalytisch oder durch Circumpolarisation ausgeführt.

1. Gewichtsanalytisches Verfahren nach SOXHLET (131): 25 Cbcm. werden mit 400 Cbcm. Wasser verdünnt, hierauf zur Abscheidung von Fett und Eiweiss nach RITTHAUSEN (s. o. pag. 29) mit 10 Cbcm. einer Kupfervitriollösung (69·28 Grm. reines Salz pro Liter) und mit 6·5—7·5 Cbcm. einer Kalilauge versetzt, welche so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupferlösung gerade ausfällt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Lauge noch ganz schwach sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Hierauf füllt man auf 500 Cbcm. auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Von der annähernd 0·25 procent. Milchzuckerlösung mischt man 100 Cbcm. (entsprechend 5 Cbcm. Milch) mit 50 Cbcm. FEHLING'scher Lösung*) im Becherglas und bringt bedeckt über doppeltem Drahtnetz zum Kochen. Nach 6 Minuten filtrirt man durch ein gewogenes Asbestfilter (aus einem 12 Centim. langen, 1·3 Centim. weiten Chlorcalciumröhrchen hergestellt) mit Hilfe der Saugpumpe bei schwachem Druck, wäscht mit heissem Wasser, dann zweimal mit Alkohol und zweimal mit Aether. Nach dem Verjagen des letzteren wird im Wasserstoffstrom reducirt, indem man das abwärts geneigte Asbeströhrchen mit kleiner Flamme, deren Spitze sich 5 Centim. unter der Kugel befindet, erhitzt. Die Reduction ist in 2—3 Minuten beendigt.

Da das Verhältniss des Cu: Milchzucker auch hier nicht constant, sondern mit dem Gehalt an Milchzucker wechselnd, so hat man bei der Berechnung die zugehörigen Werthe der folgenden Tabelle zu entnehmen:

							Auf 100 Grm. Milchzucker entfallen Kupfer
392·7	Milligrm.	Kupfer	entsprechen	300	Milligrm.	Milchzucker	130·9 Grm.
363·6	„	„	„	275	„	„	132·2 „
333·0	„	„	„	250	„	„	133·2 „
300·8	„	„	„	225	„	„	133·7 „
269·6	„	„	„	200	„	„	134·8 „
237·5	„	„	„	175	„	„	135·7 „
204·0	„	„	„	150	„	„	136·0 „
171·4	„	„	„	125	„	„	137·1 „
138·3	„	„	„	100	„	„	138·3 „

Findet man durch Wägung z. B. 325 Milligrm. metallisches Kupfer, so kommt der am nächsten liegende Reductionsfactor 133·2 in Anwendung, und die Menge des Milchzuckers ergiebt sich aus $\frac{0·325 \times 100}{133·2} = 0·244$, resp. $20 \times 0·244 = 4·88$ in 100 Cbcm. Milch oder falls das specifische Gewicht der Milch $1·033 = 4·72$ Gew.-Procente. Eine Tabelle, welche die entsprechenden Werthe des Milchzuckers von Milligrm. zu Milligrm. für 100—400 Milligrm. gefundenes Kupfer angiebt, vergl. WEIN, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888, pag. 9.

Bestimmung des Milchzuckers durch Circumpolarisation. Das optische Drehungsvermögen des Milchzuckers beträgt bei 20° unabhängig von der Concentration $[\alpha]_D = 52·53$ (vergl. Bd. VI, pag. 94). Zur Vorbereitung für die Polarisation werden 50 Cbcm. Milch in einem Kolben von 150 Cbcm. Inhalt mit 25 Cbcm. einer Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt. Hierauf wird, nachdem ein Luftkühlrohr aufgesetzt ist, zum Sieden erhitzt und einmal aufgekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur absoluten Klarheit filtrirt und

*) Für die Bereitung der FEHLING'schen Lösung giebt SOXHLET (131) folgende Vorschrift: Chemisch reiner Kupfervitriol des Handels wird einmal aus verd. Salpetersäure, dreimal aus Wasser umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier trocken gepresst, dann 12 Stunden an der Luft liegen gelassen. Davon werden 34·639 Grm. zu 500 Cbcm. gelöst. Die Seignettesalzlösung, welche für jeden Versuchstag frisch zu bereiten, erhält man durch Lösen von 173 Grm Seignettesalz in 400 Cbcm. Wasser, wozu noch 100 Cbcm. Natronlauge, enthaltend 516 Grm. Natriumhydroxyd pro Liter, hinzugefügt werden. Die FEHLING'sche Lösung erhält man schliesslich durch Vermischen gleicher Vol. Kupferlösung und Seignettesalzlösung.

im 200 Millim. Rohr polarisirt. Der Befund ist der Verdünnung wegen mit $\frac{4}{3}$ zu multipliciren (132).

Vollständige Entfernung der Eiweisskörper ist eine Hauptbedingung für die Genauigkeit des polarimetrischen Verfahrens. Ueber die hierzu resp. zur Klärung empfohlenen Mittel vergl. a. Bd. VI, pag. 97.

Für die Bestimmung der Menge der Milchasche giebt FLEISCHMANN (47) folgende Vorschrift: »25 Grm. Milch werden nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in einem Platintiegel zuerst auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und dann über freiem Feuer langsam verkohlt. Nachdem man mehrere Male mit Wasser ausgekocht hat, brennt man den Rückstand vorsichtig weiss, bringt den Tiegel auf das Wasserbad, setzt den wässrigen Auszug nach und nach zu, verdampft, glüht dann gelinde, lässt erkalten und wägt.« EMMERLING.

Milchsäure. Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3$. Die Structurtheorie setzt zwei Milchsäuren voraus und zwar: Aethylidenmilchsäure = $CH_3—CH·OH—COOH$

*) 1) LEWKOWITSCH, Ber. 16, pag. 2720. 2) SCHEELE, Opuscula chem. et phys. 1788, vol. II, pag. 108, 196. 3) BOUILLON LAGRANGE, A. GEHL 4, pag. 560. 4) FOURCROY u. VAUQUELIN, ibid. 2, pag. 622. 5) BERZELIUS, Ann. Chem. u. Pharm. 1, pag. 1. 6) BRACONNOT, Ann. Chim. 86, pag. 84. 7) VOGEL, SCHWEIGG. Journ. 20, pag. 425. 8) GAY LUSSAC u. PELOUZE, Ann. Ch. u. Pharm. 7, pag. 40. 9) MITSCHERLICH und LIEBIG, ibid. 7, pag. 47. 10) T. u. H. SMITH, Jahresber. 1865, pag. 633; BUCHANAU, Ber. 3, pag. 182. 11) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 10, pag. 105. 12) LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 62, pag. 278, 326. 13) ENGELHARDT, ibid. 65, pag. 359. 14) HEINTZ, POGG. Ann. 75, pag. 391. 15) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Pharm. 167, pag. 304. 16) BEILSTEIN, ibid. 122, pag. 366. 17) MOLDENHAUER, ibid. 131, pag. 328. 18) SOCOLOFF, ibid. 150, pag. 171. 19) WISLICENUS, ibid. 166, pag. 59. 20) Ders., ibid., Zeitschr. f. Ch. 1868, 683, Ber. 3, pag. 809. 21) Ders., Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 10. 22) Ders., ibid. 166, pag. 5. 23) Ders., ibid. 167, pag. 316. 24) HEINTZ, ibid. 157, pag. 314. 25) WISLICENUS, ibid. 167, pag. 344. 26) Ders., ibid, 167, pag. 339. 27) Ders., ibid. 167, pag. 355. 28) Ders., ibid. 166, pag. 49; Ber. 4, pag. 524. 29) WITTSTEIN, Jahresber. 1857, pag. 520. 30) DOTT, ibid. 1878, pag. 969. 31) BUCHANAN, Ber. 3, pag. 182. 32) LUDWIG, Arch. Pharm. (2) 86, pag. 13; 90, pag. 259; PFEIFFER, ibid. (2) 107, pag. 8. 33) BOUTRON u. FREMY, Ann. Chem. u. Pharm. 39, pag. 181. 34) LIEBIG, ibid. 23, pag. 113. 35) BRACONNOT, Ann. chim. 86, pag. 84; WITTSTEIN, Rep. Pharm. 65, pag. 370. 36) WACKENRODER, Jahresber. 1850, pag. 684. 37) BÉCHAMP, Compt. rend. 54, pag. 1148. 40) EWALD, Ber. 19, pag. 452, 843. 41) KÖRNER, Jahresber. 1862, pag. 636. 42) FREMY, Ann. Chem. u. Pharm. 31, pag. 188; MALY, Ber. 7, pag. 1567; ders., Ann. Chem. u. Pharm. 173, pag. 259. 43) BULE, Ann. Chem. u. Pharm. 69, pag. 154. 44) KOHL, Ann. Chem. u. Pharm. 78, pag. 252. 45) BAER, Arch. Pharm. (2) 69, pag. 147. 46) SCHERER, Ann. Chem. u. Pharm. 73, pag. 322; VOHL, ibid. 101, pag. 50; Ber. 9, pag. 984; HILGER, ibid. 160, pag. 333; ERLENMEYER, ibid. 191, pag. 268. 47) MÜLLER, Ann. Chem. u. Pharm. 103, pag. 152; v. BIBRA, Vergl. Unters. über d. Gehirn d. Menschen u. Wirbelthiere 1854; GESCHEIDLEN, PFLÜGER's Archiv 8, pag. 171. 48) MITSCHERLICH, Ann. Pharm. u. Chem. 7, pag. 184. 49) DESSAIGNES, Journ. pharm. (3), 25, pag. 29. 50) EKUMINA, Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 478. 51) BOUSSIDGAULT, Ann. chem. et phys. (3), pag. 15, 97; BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 10, pag. 105; LEHMANN, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 15; ZÜLZER, Lehrb. d. Harn. Analyse 1880, pag. 198; LIEBIG, Ann. Pharm. u. Chem. 50, pag. 166; HEINTZ, POGG. Ann. 62, pag. 622; NENKI u. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 26, pag. 41; CAP u. HENRY, Ann. Pharm. 30, pag. 106; LECANU, Ann. chim. et phys. 74, pag. 90; PELOUZE, ibid. (2) 6, pag. 65. 52) GOBLEY, Journ. pharm. 9, pag. 165; STRECKER, Ann. Chem. u. Pharm. 61, pag. 216. 53) BOUSSINGAULT, Ann. Chem. u. pharm. 10, pag. 105; FAVRE, Journ. f. pr. Chem. 53, pag. 365; ENDERLIN, Ann. Chem. u. Pharm. 46, pag. 122; BLONDLOT, Journ. de chim. méd. 20, pag. 386; BIDDER u. SCHMIDT, die Verdauungssäfte u. s. w. 1852, pag. 45; MALY, Ann. Chem. u. Pharm. 173, pag. 273; RABUTEAU. Ber. 8, pag. 76; SCHOTTIN, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 2, pag. 54. 54) ERLENMEYER, Ann. Chem. u. Pharm. 191, pag. 261; KLIMENKO, Ber. 9, pag. 1604. 55) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 346. 56) SCHÜTZENBERGER, Bull. 25, pag. 289. 57) NENKI u. SIEBER, Ber. 15, pag. 85; Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 503;

und Aethylenmilchsäure = CH_2OH-CH_2-COOH, welche beide bekannt sind und von welchen die erste als α-Oxypropionsäure, die andere als β-Oxypropionsäure bezeichnet wird.

KILIANI, ibid. 15, pag. 136. 58) NENKI u. SIEBER, Ber. 15, pag. 2747. 59) KILIANI, ibid. 15, pag. 701. 60) Ders., Ann. Chem. u. Pharm. 205, pag. 189. 61) SCHMÖGER, Journ. f. pract. Chem. (2) 19, pag. 168. 62) WÜRTZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, pag. 205; 107, pag. 192; BUFF, ibid. Suppl. 5, pag. 249. 63) DEBUS, ibid. 109, pag. 228. 64) HERTER, Ber. 11, pag. 1167. 65) FLAWITZKY u. KRILOFF, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 214. 66) BREUER u. ZINKE, Ber. 13, pag. 639. 67) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Pharm. 126, pag. 227. 68) DEBUS, ibid. 127, pag. 332. 69) WISLICENUS, ibid. 148, pag. 208. 70) SCHREDER, ibid. 177, pag. 287. 71) WISLICENUS, ibid. 128, pag. 6; SIMPSON u. GAUTIER, Compt. rend. 65, pag. 414; Ann. Chem. u. Pharm. 146, pag. 257. 72) LINNEMANN u. ZOTTA, ibid. 159, pag. 250. 73) STRECKER, ibid. 75, pag. 27 u. 42. 74) siehe 62 u. THOMSON, Ann. Chem. u. Pharm. 200, pag. 79. 75) ULRICH, ibid. 109, pag. 268. 76) WICHELHAUS, ibid. 143, pag. 4; FRIEDEL u. MACHUCA, ibid. 120, pag. 285; BUFF, ibid. 140, pag. 158. 77) KEKULÉ, ibid. 130, pag. 6. 78) HEINTZ, ibid. 155, pag. 26. 79) CATTON, Zeitschr. f. Ch. 1863, pag. 532; BEILSTEIN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, pag. 124. 80) GOBLEY, Journ. pharm. (3) 6, pag. 54; BENSCH, Ann. Pharm. u. Chem. 61, pag. 174; ENGELHARDT u. MADRELL, ibid. 63, pag. 83; LAUTEMANN, ibid. 113, pag. 242. 81) HARZ, Jahresber. 1871, pag. 561. 82) KILIANI, Ber. 15, pag. 699; 136. 83) MENDELEJEFF, Jahresber. 1860, pag. 7. 84) ERLENMEYER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 343. 85) PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 53, pag. 121. 86) DOSSIOS, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 451; CHAPMAN u. SMITH, ibid. 1867, pag. 487. 87) LIEBIG, Jahresber. 1849, pag. 312. 88) STAEDELER, Ann. f. Chem. u. Pharm. 69, pag. 333. 89) STRECKER, ibid. 118, pag. 291. 90) GAY-LUSSAC und PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 7, pag. 43. 91) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 17, pag. 840. 92) KOLBE, Ann. Chem. u. Pharm. 113, pag. 244. 93) LAUTEMANN, ibid. 113, pag. 218. 94) KEKULÉ, ibid. 130, pag. 16. 95) BEILSTEIN, ibid. 120, pag. 227. 96) KLIMENKO, Ber. d. russ. Ges. 8, pag. 125; v. WICHELHAUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, pag. 10. 97) GOSSIN, Bull. 43, pag. 49. 98) HOPPE-SEYLER, Ber. 3, pag. 352. 99) WÜRTZ, Ann. d. Chem. und Pharm. 107, pag. 194. 100) PASTEUR, Jahresber. 1862, pag. 477. 101) FITZ, Ber. 11, pag. 1898; ibid. 12, pag. 479; STRECKER, Ann. d. Chim. u. Pharm. 92, pag. 80. 102) FITZ, Ber. 13, pag. 1309. 103) Ders., ibid. 13, pag. 1310. 104) PALM, Fres. 22, pag. 223. 105) ENGELHARDT u. MADRELL, Ann. f. Chem. u. Pharm. 63, pag. 88; BRÜNNING, ibid. 104, pag. 192. 106) GAY-LUSSAC u. PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 7, pag. 40; BRACONNOT, Ann. chim. 86, pag. 84; PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 53, pag. 112; ENGELHARDT u. MADRELL, ibid. 63, pag. 83; DUMAS, Ann. chim. et phys. 54, pag. 236. 107) SCHEELE, opusc. 2, pag. 101; GAY-LUSSAC u. PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 7, pag. 41; BRACONNOT, Ann. Chim. 86, pag. 85; ENGELHARDT u. MADRELL, Ann. Chem. u. Pharm. 63, pag. 83. 108) WISLICENUS, ibid. 125, pag. 49, 58, 60, siehe auch (107). 109) PELOUZE, Ann. Chem. und Pharm. 53, pag. 112; ENGELHARDT und MADRELL, ibid. 63, pag. 83; GAY-LUSSAC u. PELOUZE, Ann. Chem. Pharm. 7, pag. 41. ENGELHARDT u. MADRELL, Ann. Chem. u. Pharm. 63, pag. 83; PELOUZE, ibid. 53, pag. 112. 110) WACKENRODER, Arch. de Pharm. (2) 47, pag. 259. 111) CLAUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, pag. 287. 112) FRIEDEL u. WÜRTZ, Ann. Chim. u. Phys. (3) 63, pag. 114. 113) ENGELHARDT u. MADRELL, Ann. Chem. u. Pharm. 63, pag. 83. 114) STRECKER, ibid. 81, pag. 247; 91, pag. 353. 115) BÖTTINGER, ibid. 188, pag. 329. 116) v. BLÜCHER, POGG. Ann. 63, pag. 429. 117) MEYER, Ber. 19, pag. 2454. 118) ENGELHARDT u. MADRELL, Ann. Chem. u. Pharm. 63, pag. 83; Ann. Pharm. 5, pag. 275. 119) MITSCHERLICH u. LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 7, pag. 47; THOMSON, ibid. 23, pag. 238; PELOUZE, ibid. 53, pag. 112; 120) v. BLUCHER, POGG. Ann. 63, pag. 429; SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 405; SCHMIDT, Ann. Chem. u. Pharm. 61, pag. 331; v. SEBACH, Jahresber. 1866, pag. 383; KEFERSTEIN, POGG. Ann. 99, pag. 275. 121) BUFF, Ann. Chem. u. Pharm. 140, pag. 160. 122) WISLICENUS, ibid. 126, pag. 228. 123) STRECKER, ibid. 105, pag. 316. 124) KLIMENKO, Ber. d. russ. Ges. 12, pag. 98. 125) DE COPPET, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 539. 126) LUTSCHAK, Ber. 5, pag. 30. 127) STRECKER, Ann. Chem. und Pharm. 81, pag. 247; 91, pag. 353. 128) LEPAGE, ibid. 53, pag. 309.

Da in der Aethylidenmilchsäure ein asymmetrisches C-Atom vorhanden ist, so muss diese nach der VAN T'HOFF und LE BEL'schen Hypothese in drei Modifi-

129) BRÜNING, ibid. 104, pag. 191. 130) MOLDENHAUER, ibid. 131, pag. 333. 131) ENGELHARDT, ibid. 65, pag. 367. 132) ETTLING, Ann. Chem. u. Pharm. 63, pag. 91, 108. 133) PELOUZE, ibid. 53, pag. 112. 134) ENGELHARDT, ibid. 70, pag. 241. 135) ENGELHARDT und MADRELL, ibid. 63, pag. 89; WÖHLER, ibid. 48, pag. 149; PELOUZE 53, pag. 122. 136) SCHREINER, Ann. Chem. u. Pharm. 197, pag. 12. 137) STRECKER, ibid. 91, pag. 355. 138) BRÜGGEN, ibid. 148, pag. 227; FRIEDEL u. WÜRTZ, Ann. chim. (3) 63, pag. 102. 139) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Pharm. 125, pag. 58. 140) LEIPEN, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 45. 141) SILVA, Bull. 17, pag. 97. 142) PELOUZE, Ann. Chem. u. Pharm. 53, pag. 114; ENGELHARDT, ibid. 70, pag. 242; STRECKER, ibid. 105, pag. 316. 143) v. d. BRÜGGEN, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 338; WISLICENUS, Ann. 133, pag. 260, ibid. 164, pag. 194. 144) GAY-LUSSAC, PELOUZE, Ann. Ghem. u. Pharm. 7, pag. 43; PELOUZE, ibid. 53, pag. 116; ENGELHARDT, ibid. 70, pag. 243, 245. 145) WISLICENUS, ibid. 167, pag. 318. 146) HENRY, Ber. 7, pag. 755. 147) WISLICENUS, Ann. Ch. u. Ph. 125, pag. 53. 148) MARKOWNIKOW u. KRESTOWNIKOW, ibid. 208, pag. 343. 149) SCHREINER, ibid. 197, pag. 13, 21. 150) WÜRTZ, Ann. Chim. u. Phys. (3) 59, pag. 174. 151) BUTLEROW, Ann. Ch. u. Ph. 114, pag. 204; 118, pag. 325. 152) Ders., ibid. 114, pag. 207; MARKOWNIKOW u. KRESTOWNIKOW, ibid. 208, pag. 339. Ber. d. russ. Ges. 12, pag. 454. 153) WÜRTZ u. FRIEDEL, Ann. Chim. u. Phys. (3) 63, pag. 103. 154) SCHREINER, Ann. Ch. u. Ph. 197, pag. 13. 155) Ders., ibid. 197, pag. 21. 156) HENRY, Jahresber. 1874, pag. 511. 157) SILVA, Bull. 17, pag. 97. 158) HENRY, Ber. 3, pag. 532. 159) Ders., Ber. 12, pag. 1837. 160) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Ph. 125, pag. 60. 161) Ders., ibid. 125, pag. 58. 162) WÜRTZ, ibid. 112, pag. 235. 163) MELIKOW, Ber. 13, pag. 271, 956. 164) RICHTER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, pag. 193. 165) GLINSKY, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 515; FRANK, Ann. d. Ch. u. Ph. 206, pag. 344. 166) HAUSHOFER, Ber. 13, pag. 775. 167) ERLENMEYER, ibid. 13, pag. 309. 168) FRANK, Ann. Chem. u. Ph. 206, pag. 347. 169) GRIMAUX u. ADAM, Bull. 34, pag. 29; Ber. 10, pag. 903. 170) Dies., Bull. 34, pag. 30. 171) Dies., Bull. 34, pag. 30. 172) PINNER u. BISCHOFF, Ann. d. Ch. u. Ph. 179, pag. 88. 173) RUDNEW, Ber. 8, pag. 434. 174) PINNER u. BISCHOFF, Ann. d. Gh. u. Ph 179, pag. 79. 175) PINNER, Ber. 17, pag. 1997. 176) PINNER u. BISCHOFF, Ann. d. Ch. u. Ph. 179, pag. 83. 177) WALLACH, ibid. 193, pag. 8. 178) PINNER, Ber. 18, pag. 754. 179) CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. 13, pag. 1940. 180) PINNER u. FUCHS, Ber. 10, pag. 1061. 181) MELIKOFF, Ber. 13, pag. 958. 182) LINNEMANN u. PENL, Ber. 8, pag. 1097. 183) PINNER, Ber. 7, pag. 1501. 184) WALLACH, Ann. d. Ch. u. Ph. 148, pag. 208. 185) Ders., ibid. 193, pag. 50. 186) Ders., ibid. 193, pag. 52. 187) GLINSKY, Ber. 6, pag. 1257. 189) WURTZ u. FRIEDEL, Ann. Chim. u. Ph. (3) 63, pag. 112. 190) v. d. BRÜGGEN, Ann. Ch. u. Ph. 148, pag. 224. 191) WURTZ u. FRIEDEL, Ann. Chim. u. Phys. (3) 63, pag. 117. 192) BRÜNNING, Ann. d. Ch. u. Ph. 104, pag. 197. 193) WÜRTZ u. FRIEDEL, Ann. Chim. u. Phys. (3) 63, pag. 108. 194) WISLICENUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, pag. 259. 195) WÜRTZ, Ann. Chim. und Phys. (3) 59, pag. 174. 196) ENGEL, Bull. 42, pag. 265. 197) PINNER u. FUCHS, Ber. 10, pag. 1061. 198) LEIPEN, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 48. 199) Ders., ibid. 1888, pag. 49. 200) CRAMER, Journ. f. pr. Chem. 96, pag. 76. 201) HAUSHOFER, Jahresber. 1880, pag. 779. 202) BAUMANN, Ber. 15, pag. 1735. 203) SCHACHT, Ann. d. Chem. u. Ph. 129, pag. 1. 204) LOVEN, Journ. pr. Chem. (2) 29, pag, 367. 205) BÖTTINGER, Ann. d. Ch. u. Ph. 188, pag. 321. 206) Ders., ibid. 188, pag. 326. 207) Ders., Ber. 18, pag. 486. 208) LOVEN, Journ. pr. Ch. (2) 29, pag. 372. 209) BÖTTINGER, Ann. d. Ch. u. Ph. 196, pag. 103. 210) Ders., Ber. 16, pag. 1047. 211) Ders., Ann. d. Ch. u. Ph. 196, pag. 105; LOVEN, Journ. f. pr. Ch. (2) 29, pag. 373. 212) SCHACHT, Ann. d. Chem. u. Pharm. 129, pag. 1. 213) LOVEN, Journal f. pract. Chem. (2) 29, pag. 373. 214) BÖTTINGER, Ber. 12, pag. 1425. 215) MELIKOW, Ber. 12, pag. 2227. 216) Ders., ibid. 13, pag. 958, 1266; ERLENMEYER, ibid. 13, pag. 1077. 217) HAUSHOFER, Jahresber. 1880, pag. 779. 218) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 10, pag. 105. 219) LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 62, pag. 278; WISLICENUS, ibid. 167, pag. 355. 218) LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 62, pag. 278; LIMPRICHT, ibid. 133, pag. 293; ETTI, Vierteljahrsschrift f. wissensch. Veterinärkunde 1871, Heft I; JACOBSEN, Ann. Chem. u.

kationen auftreten und zwar in einer rechtsdrehenden, in einer linksdrehenden und in einer optisch inactiven, als einer Verbindung beider. Die rechtsdrehende und die inactive Milchsäure sind bekannt. Diese wird als Para- oder Fleischmilchsäure, jene als gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure beschrieben. Es ist bis jetzt nicht geglückt, die inactive Säure, wie bei der Weinsäure, der Mandelsäure und dem Coniin, in ihre activen Componenten zu zerlegen. Wird ihr Ammonsalz in einer Nährlösung mit *Penicillium glaucum* versetzt, so resultirt eine rechtsdrehende Lösung, was darauf hinzudeuten scheint, dass die linksdrehende Säure im Assimilationsprocess des Pilzes untergeht (1).

Geschichte. SCHEELE entdeckte 1780 die Milchsäure in der sauren Milch, beschrieb sie als *acidum lactis*, s. *galacticum*, und wies auf die Aehnlichkeit mit der Essigsäure und später mit der auch von ihm entdeckten Aepfelsäure

---

Pharm. 157, pag. 227; BÖHM, PFLÜGER's Archiv 23, pag. 44; TABACZ, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, pag. 372. 219) LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 62, pag. 278; DEMANT, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 381. 220) LIEBIG, Ann. Chem. u. Pharm. 62, pag. 278; JACOBSEN, ibid. 157, pag. 227. 221) BORSCZOW, Chem. Centralbl. 1862, pag. 768. 222) FOLWARCZNY, SMIDT, Jahrbuch d. ges. Medicin 114, pag. 3. 223) LEHMANN, Lehrbuch d. phys. Chem. 3, pag. 73. 224) ASTASCHEWSKY, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 397. 225) DEMANT, ibid. 3, pag. 381. 226) BÖHM, PFLÜGER's Archiv 23, pag. 44. 227) STRECKER, Ann. Chem. u. Pharm. 123, pag. 354. 228) GORUP-BESANEZ, ibid. 98, pag. 1. 229) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem. 1881, Bd. 4, pag. 718. 230) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. u. Pharm. 98, pag. 2; SCHERER, ibid. 107, pag. 314; FRERICHS u. STAEDELER, Journ. pract. Chem. 73, pag. 48. 231) MALY, Ber. 1874, pag. 314. 232) WEBER, Archiv f. path. Anatomie 38, pag. 1. 233) SPIRO, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 111 u. 117; COLASANTI u. MOSCATELLI, Gazz. chim. XVII 1887, pag. 548—551. Ber. 1888, Ref. 542. 234) LEHMANN, Journ. f. pract. Chem. 25, pag. 15; BOUCHARDAT, Jahresb. d. Thierchem. 1876, pag. 155; GORUP-BESANEZ, Lehrbuch d. physiol. Chem. 1878, pag. 606; KÖRNER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 503; KÖRNER u. JACUBASCH, Arch. path. Anat. 43, pag. 196; MOERS u. MUCK, Zeitschr. f. anal. Chem. 8, pag. 520. 235) SIMON und WIBEL, Ber. 1871, pag. 139. 236) SCHULTZEN, Chem. Centralbl. 1867, pag. 687; SCHULTZEN u. RIESS, ibid. 1869, pag. 680. 237) ENDERLIN, Ann. Chem. u. Pharm. 46, pag. 164; SALOMON, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 65. 238) SPIRO, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 111—117. 239) KÖRNER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 503; SCHERER, Verhandl. d. Würzburg. phys. med. Ges. 2, pag. 231, 7, 123; SALKOWSKY, Arch. path. Anat. 50, pag. 14; GORUP-BESANEZ, Sitzungsber. d. phys. med. Societät zu Erlangen, 11. Mai 1873. 240) SALOMON, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 65. 241) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem. 1881, Bd. 4, pag. 131. 242) RICHET, Compt. rend. 84, pag. 1514; 85, pag. 156. 243) MALY, Ber. 7, pag. 1567. 244) LEWKOWITSCH, ibid. 16, pag. 2720. 245) BAUMSTARK, ibid. 1873, pag. 883. 246) Jahresb. d. Thierchem. 1880, pag. 88. 247) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Pharm. 167, pag. 305. 248) Ders., ibid. 167, pag. 326. 249) KLIMENKOW, Jahresber. d. russ. Ges. 12, pag. 17. 250) ENGELHARDT, Ann. d. Ch. u. Ph. 65, pag. 359. 251) WISLICENUS, ibid. 167, pag. 316. 252) Ders., ibid. 167, pag. 310. 253) ERLENMEYER, ibid. 191, pag. 285. 254) KLIMENKO, Ber. 9, pag. 1604. 255) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Ph. 167, pag. 355; Ders., Ber. 8, pag. 1206; Ders., Ann. Chem. u. Ph. 128, pag. 1; 167, pag. 346. 256) SOKOLOW, Ann. Chem. u. Ph. 150, pag. 167. 257) WISLICENUS, ibid. 166, pag. 10. 258) THOMSON, ibid. 200, pag. 81. 259) HEINTZ, ibid. 157, pag. 298. 260) ERLENMEYER, ibid. 191, pag. 268. 261) LINNEMANN, Ber. 8, pag. 1095. 262) ERLENMEYER, Ann. Ch. u. Ph. 191, pag. 383. 263) WISLICENUS, ibid. 166, pag. 10; BEILSTEIN, ibid. 122, pag. 366. 264) WISLICENUS, Ber. 1869, pag. 619. 265) KLIMENKOW, Jahresber. d. russ. Ges. 12, pag. 102. 266) WISLICENUS, Ann. Chem. u. Pharm. 174, pag. 286. 267) Ders., ibid. 166, pag. 12. 268) HEINTZ, ibid. 157, pag. 291. 269) WISLICENUS, ibid. 166, pag. 39; Ber. 3, pag. 809. 270) WERIGO u. MELKOW, Ber. 12, pag. 178. 271) MELIKOW, Ber. 12, pag. 2227. 272) Ders., ibid. 13, pag. 273. 273) Ders., ibid. 12, pag. 2154. 274) BEKURTS u. OTTO, Ber. 18, pag. 236. 275) LOVÉN, Journ. pr. Ch. 29, pag. 376.

hin (2). Bouillon-Lagrange (3), Fourcroy und Vauquelin (4), L. Gmelin sahen sie für unreine Essigsäure, d. h. als eine mit »thierischer Materie« verbundene, an. Berzelius, welcher 1808 die Milchsäure in der Muskelflüssigkeit fand, bestritt diese Anschauung und erklärte sie als eine Säure *sui generis*, die vielleicht mit einer ihr ähnlichen Säure gemengt sei (5). Inzwischen hatte im Jahre 1813 Braconnot in Nancy in der sauren Gerberlohe, im Reiswasser und im Runkelrübensaft eine Säure entdeckt, welche er als *acide nancéique* bezeichnete (6). Diese wurde schon 1818 von Vogel in München als Milchsäure erkannt (7). Trotzdem war es erst Gay-Lussac und J. Pelouze 1832 vorbehalten, dieser Thatsache Anerkennung zu verschaffen (8), nachdem Mitscherlich und Liebig im vorausgegangenen Jahre durch Analyse des Zinksalzes die Eigenthümlichkeit der Milchsäure und zugleich ihre atomistische Zusammensetzung festgestellt hatten. Die im Jahre 1865 von J. und H. Smith im Opium entdeckte Thebomilchsäure wurde 1870 von Buchanan als mit der gewöhnlichen Milchsäure identisch befunden (10).

Liebig untersuchte 1847 die von Berzelius bereits in der Fleischflüssigkeit entdeckte Milchsäure (11) und bemerkte, dass der Wassergehalt der Salze namentlich des Zink- und Kalksalzes ein anderer sei als derjenige der entsprechenden Salze der aus Zucker gewonnenen Säure (12). Engelhardt zeigte bald darauf, dass die Salze beider Säuren sich thatsächlich verschieden verhalten und er ist als der erste anzusehen, welcher die Isomerie der Fleisch- und Gährungsmilchsäure erkannte. Die Fleischmilchsäure wurde als α-Säure, die Gährungsmilchsäure als β-Säure unterschieden (13), indess gab Heintz der ersteren den Namen Paramilchsäure (14), der sich bis jetzt erhalten hat, obwohl in einem anderen Sinne (15). 1861 erhielt Beilstein durch Behandeln von β-Jodpropionsäure mit wässrigem Silberoxyd eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche er Hydracrylsäure nannte, da aus ihr durch Abspalten von Wasser Acrylsäure entsteht (16). Moldenhauer (17) zeigte, dass diese Säure die Zusammensetzung der Milchsäure besitzt und Wichelhaus (Ann. 143, pag. 1 und 144, pag. 352) glaubte die Identität dieser Hydracrylsäure mit Fleischmilchsäure und auch Aethylenmilchsäure nachweisen zu können. Unter letzterer Bezeichnung war eine Säure zu verstehen, welche schon 1863 von Wislicenus (Ann. 128, pag. 1) aus Aethylenchlorhydrin synthetisch gewonnen worden war. In der Folge zeigte nun Wislicenus (22), dass Wichelhaus' Ansicht nicht vollständig haltbar sei. Er erkannte zunächst die Fleischmilchsäure als durchaus verschieden von der Aethylenmilchsäure, zeigte, dass sie der Gährungsmilchsäure oder Aethylidenmilchsäure, wie sie nach der Strecker'schen Synthese (73) genannt wurde, sehr nahe stehe, sich aber von ihr durch ihre optische Activität unterscheide (Ber. 2, pag. 250 u. 619). Er wies damals schon, 1868, auf die Nothwendigkeit hin, die durch Structurverschiedenheiten sich ergebenden Isomerien durch Annahme verschiedener räumlicher Lagerung der Atome zu vermehren und nannte solche geometrische Isomerien. Später erklärte er auch die Hydracrylsäure als verschieden von der Aethylenmilchsäure, so dass er 4 verschiedene Milchsäuremodificationen annahm (28):

CH_3	CH_3	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|	|
CHOH	CHOH	CH_2	CH
|	|	|	| >O
COOH	COOH	COOH	CHOH
Gährungsmilchsäure	Paramilchsäure (optisch activ)	Aethylenmilchsäure	Hydracrylsäure (28).

Es ist begreiflich, dass die Existenz zweier Aethylenmilchsäuren bestritten wurde und zu erneuten Untersuchungen Anlass gab. Diese sind von Erlenmeyer und Klimenko in umfassender Weise angestellt worden, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit, ja Gewissheit feststellten, dass beide Aethylenmilchsäuren identisch sind, ein Ergebniss, welches unserer heutigen Auffassung von den Isomerieverhältnissen vollkommen entspricht (54). Vergl. auch Art. Alkoholsäuren, Einleitung, Bd. I.

α-Milchsäure, Aethylidenmilchsäure, α-Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3 = CH_3 - CHOH - COOH$.

1. Inactive, sogen. gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure, auch Nancysäure, Zuminsäure, Thebolactinsäure. Diese findet sich im Frühlingssaft des Weinstocks (29), in der Weidenrinde (30), im Opium (31) und in verschiedenen Pflanzenextrakten (32). Sie tritt auf bei der »Milchsäuregährung« von Milch-, Rohr- und Traubenzucker bei Gegenwart bestimmter Organismen (33). Ferner wurde sie beobachtet in gegohrenen Flüssigkeiten und Säften der Pflanzen und Thiere, so im Sauerkraut (34), im Rübensaft (35), im Bier (36), in verdorbenen Weinen (37), in der sauren Milch (1), als Produkt der Verdauung (40), von pathologischen Processen im Blute und Harn (41) und der Gährung von Zuckerarten unter dem Einfluss der Magenschleimhaut neben Fleischmilchsäure (42). Sie entsteht bei der Fäulniss des Emulsins (43) und bei der Gährung des äpfelsauren Kalks (44) und der Vogelbeeren (45), hervorgerufen durch faulenden Käse. Inosit giebt nicht, wie behauptet wurde, Gährungsmilchsäure und Paramilchsäure, sondern Aethylenmilchsäure (46). Die Säure ist auch aufgefunden worden im Gehirn (47), im Speichel (48), in der Nervensubstanz (47), im gegohrenen wässerigen Auszug der Leber (49), im faulenden Glycogen neben Fleischmilchsäure (50). Nicht sicher bestätigt ist ihre Existenz im Harn (51), im Eigelb (52) und im Schweiss (53).

Bei folgenden Vorgängen bildet sich die Säure:

1. Beim Erhitzen von Traubenzucker mit Natronlauge neben Brenzkatechin, und anderen Substanzen (55).

Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Thln. Barythydrat auf 150° (56).

3. Beim Behandeln von Traubenzucker, Milchzucker und Maltose in verdünnter Alkalilösung schon bei Bruttemperatur (57); ebenso wirken Tetramethylammoniumoxyd und Neurin (57). Die Umwandlung gelingt auch bei vollkommenem Abschluss von Luft (58). Rohrzucker, Mannit und Inosit werden nicht zerlegt.

4. Bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Invertzucker und Stärkezucker, auch von Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (59).

5. Beim Erhitzen von Inulin mit Barythydrat (60).

6. Beim Erhitzen von Isoäpfelsäure auf 100° (61).

7. Durch Oxydation des Propylglycols durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwamm (62).

8. Beim Kochen der Glycerinsäure mit Kalilauge neben Oxalsäure und Ameisensäure (63).

9. Beim Schmelzen von Glycerin mit Kalihydrat neben Ameisensäure und Essigsäure (64).

10. Bei der Oxydation von Valerylen (65) und Acetonalkohol (66).

11. Durch Reduction der Brenztraubensäure mit Natriumamalgam und JH (67) und mit Zink (68), ferner durch Reduction der Dibrommilchsäure mit Natriumamalgam (69) und der Isotrichlorglycerinsäure mit Zn und HCl (70).

12. Durch Zerlegen des Aethylidencyanhydrins mit HCl oder Kalihydrat (71).

13. Durch Erhitzen von Dichloraceton mit Wasser auf 200° (72).

14. Beim Behandeln des Alanins mit salpetriger Säure (73).

15. Bei der Einwirkung von Wasser (74), starken Basen (75), von Silberoxyd (76), Zinkoxyd (77) und wässrigem Ammoniak (79) auf α-Halogenpropionsäuren, im letzteren Falle neben Alanin. Durch weingeistiges Kali wird neben geringen Mengen Acrylsäure Aethoxypropionsäure gebildet.

16. Beim Einleiten von CO_2 in Alkohol unter gleichzeitigem Eintragen von Natrium (79)?

17. Durch Milchsäuregährung des Zuckers, welche nur in neutraler Lösung vor sich geht. Man erzeugt die Gährung entweder durch faulenden Käse (80) oder durch Bierhefe (81).

Darstellung. 500 Grm. Rohrzucker werden mit 250 Grm. Wasser und 10 Cbcm. H_2SO_4 (3 Thle. Säure, 4 Thle. Wasser) in einer Stöpselflasche von ca. 2 Liter Inhalt 3 Stunden auf 50° erwärmt. Zu der so erhaltenen farblosen Lösung werden nach dem Erkalten 400 Cbcm. Natronlauge (1:1) in Portionen von je 50 Cbcm. gegeben.

Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an und eine neue Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung vollkommen homogen geworden ist. Da starke Erwärmung eintreten kann, so kühlt man zweckmässig ab. Nach dem Verbrauch der Natronlauge erwärmt man schliesslich auf 60—70°, bis eine Probe Fehling'scher Lösung im kochenden Wasserbade nur mehr grüngefärbt wird. Nach dem Erkalten wird zu der Flüssigkeit die berechnete Menge H_2SO_4 (3 Thle. Säure, 4 Thle. Wasser) zur Neutralisation des Natronhydrats hinzugesetzt. Man wirft nun einen Glaubersalzkrystall hinein und kühlt; sobald sich an der Wand eine Krystallkruste gebildet, löst man sie durch Umschütteln ab und lässt dann 12—24 Stunden stehen und fällt alles Sulfat durch 96 % Alkohol, welches abgesaugt und ausgewaschen wird. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird im Wasserbade mit Zinkcarbonat neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Nach 36 stündigem Stehen ist die Krystallisation des Zinklactats beendigt (82).

Die Milchsäure ist ein Syrup, welcher sich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löst. Spec. Gew. = 1·2485 bei 15/4° (83). Bei 24° ist sie noch nicht zum Erstarren gebracht worden. Erhitzt man sie auf 140°, so geht sie in ihr Anhydrid $C_6H_{10}O_5$ über, auch bei längerem Stehen in der Kälte. Unterwirft man sie der Destillation, so zersetzt sie sich in Lactid, Aldehyd, CO, CO_2 und H_2O. Mit verdünnter H_2SO_4 auf 180° erhitzt, treten Aldehyd und Ameisensäure auf (84). Beim Erwärmen mit Vitriolöl wurde CO_2 neben tieferen Zersetzungsprodukten beobachtet (85). Lässt man rauchende H_2SO_4 einwirken, so bildet sich Methandisulfonsäure (89). Oxydirt man die Säure 1) mit einem Chromsäuregemisch, so erhält man Essigsäure und CO_2 (86); 2) mit Braunstein oder PbO_2 und H_2SO_4: Aldehyd und CO_2 (87); 3) mit Braunstein und HCl: Aldehyd und Chloral (88); 4) mit HNO_3: Oxalsäure (90); 5) mit $KMnO_4$: Brenztraubensäure (91). Unterwirft man eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumlactat der Elektrolyse, so bilden sich am + Pol CO_2 und Aldehyd (92), JH reducirt die Säure zu Propionsäure (93). Mit concentrirter BrH wird sie bei 100° in α-Brompropionsäure übergeführt (94), während Brom bei 100° sie vollständig zerstört (95). Lässt man aber Brom auf eine ätherische Lösung der Säure einwirken, so erhält man Tribrombrenztraubensäureäthylester (96). Calciumlactat,

der trockenen Destillation unterworfen, entwickelt CO_2, Aethylen und Propylen (97). Erhitzt man das Calciumlactat rasch mit überschüssigem Natronkalk, so resultiren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren. Wird die Erhitzung mit 3 Thln. KOH auf 280° vorgenommen, so finden sich unter den Produkten: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, geringe Mengen von Buttersäure und feste Fettsäuren (98). Lässt man PCl_5 auf Calciumlactat einwirken, so erhält man α-Chlorpropionsäurechlorid (99). Bei der Gährung des milchsauren Kalks mit faulem Käse tritt Umwandlung in buttersauren Kalk ein unter Entwicklung von Wasserstoff und CO_2 (100), Spaltpilze erzeugen Propionsäure (101), daneben Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (102). Das PASTEUR'sche Buttersäureferment lässt Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und Aethylalkohol entstehen (103). Die qualitative und quantitative Bestimmung

wird derart ausgeführt, dass man zu der Milchsäure enthaltenden Flüssigkeit Bleiessig und dann bis zur vollständigen Fällung eine alkoholische Ammoniaklösung (10 § NH_3 in 90 § Alkohol) zufügt. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag von der Formel $3PbO\,2C_3H_6O_3$ wird bei 100° getrocknet und dann gewogen (104).

Salze: Die Lactate sind alle absolut unlöslich in Aether, die meisten schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Nur wenige lösen sich in kochendem Alkohol leicht und in grösserer Menge, hingegen fast alle in kochendem Wasser (105).

Ammoniumlactat. Leitet man Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der Milchsäure, so zeigen sich Spuren einer krystallinischen Verbindung, die aber bei fortgesetzter Operation in einen Syrup übergeht, über welchem sich der Aether schichtet. Erwärmt man die Lösungen des Ammoniaksalzes, so verflüchtigt sich Ammoniak (106).

Kaliumlactat. Sättigt man Milchsäure mit Kaliumcarbonat und dampft ein, so resultirt ein unkrystallisirbarer Syrup. Fällt man eine alkoholische Lösung dieses Salzes mit wenig Aether, so fällt ein amorpher Körper aus, der alsbald zu einem Syrup zusammenfliesst (107).

Natriumlactat, $NaC_3H_5O_3$; dieses zeigt dasselbe Verhalten wie das Kaliumsalz, indess lässt es sich durch längeres Erwärmen auf 150° vollkommen entwässern und stellt dann eine gelbliche, völlig amorphe, sehr spröde Masse dar, die etwas über 100° allmählich flüssig zu werden beginnt (108).

Dinatriumlactat, $Na_2C_3H_4O_3$, entsteht bei der Einwirkung von Na auf Natriumlactat, welches auf 180° erwärmt ist; es gelingt nicht mehr als 60 § der berechneten Menge Na zur Wirkung zu bringen; man gewinnt eine hellgelbliche, sehr harte und spröde, etwas körnige Masse, die an der Luft schnell Wasser anzieht und zerfliesst. Mit Wasser übergossen erwärmt sie sich merklich und zerfällt in Natriumlactat und Natronhydrat (108).

Magnesiumlactat, $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Wird erhalten, wenn man Bariumlactat durch Magnesiumsulfat zersetzt oder Magnesiumcarbonat mit Milchsäure kocht. Es krystallisirt in Krusten aus, die von kleinen stark glänzenden Prismen durchsetzt sind; dampft man eine Lösung des Salzes auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine atlasglänzende, silberweisse, wasserfreie Masse.

Das Salz ist in gewöhnlichem und absolutem Alkohol, sowohl kaltem als warmem unlöslich, dagegen löslich in 6 Thln. kochendem und 28 Thln. kaltem Wasser. Es verwittert nicht (109).

Calciumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Kocht man Calciumcarbonat mit Milchsäure, so schiesst das Salz aus der wässrigen concentrirten Lösung in Gestalt von harten Körnern an, welche aus strahlig gruppirten Krystallen bestehen. Es verliert bei 100° über Schwefelsäure und im Vacuum sein Krystallwasser. Löslich in 9·5 Thln. kaltem Wasser, in kochendem Wasser in jedem Verhältniss, unlöslich in kaltem Alkohol (110).

Wird das Kalksalz der trockenen Destillation unterworfen, so treten folgende Produkte auf: Wasser, Acrylsäure, ein Oel, Phenol, ein Harz und ein Gemisch von Gasen (111).

Erhitzt man das trockne Calciumlactat auf 250—270°, so verliert es 1 Mol. Wasser und geht über in das

Calciumdilactat, $Ca(C_3H_4O_2)_2O$; dasselbe ist viel weniger löslich in Alkohol als das Lactat (112).

Saures Calciumdilactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$, entsteht auf Zusatz von 2 Mol. Milchsäure zu 1 Mol. neutralem milchsaurem Kalk. Concentrisch, faserige, dem Wavellit sehr ähnliche Krystalle. Löslich in Wasser und siedendem absolutem Alkohol (113).

Calciumnatriumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2NaC_3H_5O_3 + 2H_2O$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes theilt man eine wässrige Lösung von Calciumlactat in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk mit Na_2CO_3, vermischt hierauf beide Lösungen und engt ein. Es krystallisiren farblose, durchsichtige, harte Körner aus, die bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig werden und bei höherer Temperatur schmelzen (114).

Calcium-Kaliumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2KC_3H_5O_3$. Dieses wird wie das vorhergehende Doppelsalz dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass man die Lösung so lange erwärmt, bis sie sich in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt hat. (Monoklinometrische Octaëder?) Diese lösen sich langsam in der Kälte, leicht in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt Calciumlactat aus (114).

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + CaCl_2 + 3H_2O$. Prismatische, in Wasser und kochendem Alkohol leicht lösliche Krystalle (113).

$Ca(C_3H_5O_3 + CHO_2) + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange, weisse Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aether entzieht der wässrigen, mit HCl angesäuerten Lösung des Salzes Ameisensäure (115).

Strontiumlactat, $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Dasselbe ist ein dem Calciumlactat in den physikalischen Eigenschaften sehr analoges Salz (118, 116).

Bariumlactat, $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Milchsäure wird mit überschüssigem Bariumcarbonat gekocht, das Filtrat zur Syrupconsistenz eingeengt. Nach längerem Stehen fangen an, sich zarte, rosettenartige, Schimmelpilzcolonien nicht unähnliche Krystallcentren zu bilden, die sich rasch vermehren; die Krystalle geben das Bild rectangulärer, dicht verfilzter Nadeln, schmelzen leicht bei 100° unter Wasserabgabe. Trocknet man das Salz längere Zeit über Schwefelsäure, so verliert es 2 Mol. H_2O; das Salz $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ über Schwefelsäure im Vacuum bei 100° getrocknet, verliert 1 Mol. H_2O. Das letzte Molekül H_2O lässt sich den Krystallen nicht entziehen; diese schmelzen bei 130° ohne Verlust, sind hart, hygroscopisch, leicht löslich in Wasser, Glycerin, verdünntem Alkohol; gar nicht in absolutem Alkohol und Aether (117).

Saures Bariumlactat, $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$; krystallisirt in luftbeständigen Krystallen aus einer Lösung von neutralem Bariumlactat, welcher noch 2 Mol. Milchsäure zugefügt worden sind. Ziemlich leicht löslich in Wasser (21 Thle.), schwieriger in Alkohol (118).

Aluminiumlactat, $Al_2(C_3H_5O_3)_6$. Aus wässeriger Lösung scheidet es sich in Krusten aus. Bei langsamem Verdunsten einer mit etwas Aether versetzten Lösung erscheinen wetzsteinartige, abgestumpfte, oft ganz rein ausgebildete, trikline Octaëder (117).

Aluminiumnatriumlactat, $Al_2(C_3H_5O_3)_3(NaC_3H_4O_3)_3 + 5$ oder $5\frac{1}{2}H_2O$. Schöne, rechtwinklige Prismen und Tafeln. Die lufttrocknen Krystalle verlieren 4 Mol. H_2O beim Erhitzen im Vacuum auf 100° (117).

Zinklactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ (119, 113, 90), erhalten durch Kochen des Zinkcarbonats mit Milchsäure, scheidet sich aus concentrirten Lösungen in krystallinischen Krusten, aus verdünnten Lösungen in feinen, spiessigen, eng zusammenhängenden Krystallen des rhombischen Systems ab (120). Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser, wohl aber im Vacuum und bei 100° und kann bis 210°, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden. Es ist beinahe unlöslich in kochendem und kaltem Alkohol. Behandelt man das Zinklactat mit Alkohol, so geht ein Theil desselben in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über, das an der Luft wieder 2 Mol. H_2O aufnimmt (124). Das wasserfreie Salz löst sich in 58·7 Thln. Wasser bei 8° (121), in 55·97 Thln. bei 10° (122), in 53 Thln. bei 15° und in 6 Thln. kochendem Wasser (121, 125).

$Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3NH_3$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das wasserhaltige Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$, indem die 3 Mol. H_2O durch 3 Mol. NH_3 ersetzt werden. Bei

raschem Ueberleiten von Ammoniak über das getrocknete Salz resultirt $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2NH_3$ als eine klebrige, durchscheinende Masse (126).

Zinknatriumlactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NaC_3H_5O_3 + 2H_2O$; krystallisirt aus einer Lösung von Zinklactat, aus welcher die Hälfte des Zinks durch Natriumcarbonat gefällt worden ist in weichen, krystallinischen Massen. Löst man das Doppelsalz in Wasser, so scheidet sich Zinklactat aus (127).

Zinkkaliumlactat enthält kein Krystallwasser und ist nicht analysirt worden.

Cadmiumlactat, $Cd(C_3H_5O_3)_2$. Kleine, farblose Nadeln, die in 10 Thln. kaltem und 8 Thln. kochendem Wasser sich lösen, in kaltem und siedendem Alkohol unlöslich sind (113, 128).

Quecksilberoxydullactat, $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Versetzt man 1 Vol. einer höchst concentrirten Lösung von Natriumlactat mit 2 Vol. einer gesättigten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, so erhält man ein Gemisch, das allmählich schön rosenroth oder carminroth wird und zugleich Quecksilber absetzt, welches man beseitigt. Nach 24 Stunden scheidet sich das Salz in rosettenartig gebildeten, rothen Krystallgruppen aus. Es ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser; in letzterem zersetzt es sich in Quecksilber und Qxydsalz (?). In kaltem Alkohol ist es unlöslich, in kochendem schwer löslich unter Abscheidung eines schweren, weissen Pulvers.

Sättigt man verdünnte, kochende Milchsäure mit Quecksilberoxyd, so tritt starke Gasentwickelung und Aldehydgeruch auf; beim Eindampfen scheiden sich glänzende, weisse, concentrisch gruppirte Prismen aus, die in kaltem und kochendem Wasser leicht löslich, in kaltem und kochendem Alkohol schwer löslich sind und beim Kochen nicht zersetzt werden. Es liegt hier nicht, wie man vermuthen sollte, das Quecksilberoxydsalz vor, sondern das wasserfreie Oxydulsalz (113, 129).

Zinnoxydullactat, $Sn_2(C_3H_4O_3)_2$. Weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, ebenso in kaltem und kochendem Alkohol (113, 129).

Bleilactat, $Pb(C_3H_5O_3)_2$, erhält man als eine in Wasser leicht lösliche, gummiartige Masse durch Kochen von Bleicarbonat mit Milchsäure (2, 6, 113, 90). MOLDENHAUER erhielt auf dieselbe Weise ein Salz von gleichen Eigenschaften aber von der Zusammensetzung: $PbC_3H_4O_3$ (130).

Wismuthlactat, $(C_3H_5O_3)Bi(C_3H_4O_3)$ oder $(C_3H_5O_3)_4Bi_2O$, entsteht auf Zusatz von Alkalilactat zu einer Lösung von Wismuthnitrat in der Kälte. Krystallinische Krusten, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser mehr lösen, dabei aber Zersetzung erleiden. Nimmt man die Vermischung in der Wärme vor und kocht darauf längere Zeit, so entsteht ein pulveriger Niederschlag, der die Zusammensetzung $(C_3H_5O_3)Bi_2O_2$ besitzt (129, 131).

Manganolactat, $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Schwach amethystfarbige, starkglänzende Krystalle des monoklinen Systems (113, 90, 6).

Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol (43, 90, 6, 132).

Uranlactat, $(UrO)C_3H_5O_3$. Hellgelbe Krusten, leicht löslich in kaltem und kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (113).

Ferrolactat, $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$, wurde zuerst dargestellt durch Vermischen einer Lösung von Ammoniumlactat mit Ferrosulfat unter Zusatz von Alkohol; die ausgeschiedenen Krystallmassen werden aus luftfreiem Wasser umkrystallisirt; leichter erhält man das Salz durch Zersetzen des Bariumlactats mit Ferrosulfat und Fällen mit Alkohol, oder durch Lösen von Eisenfeile in Milchsäure oder auch durch Zusatz von Eisenfeile während der Gährung. Es krystallisirt in ziemlich grossen, hellgelben Nadeln aus Wasser; wird diesem Alkohol zugegeben, so scheidet es sich in feinen, weissen, nach dem Trocknen dicht verfilzten, seidenglänzenden Nädelchen ab. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser, in 48 Thln. von 10°, in 12 Thln. kochendem Wasser, wobei die Lösung blass gelbgrün wird. Bei 60° verliert das Salz Wasser und geht über in das (135) Ferrilactat, welches eine gelbe, amorphe Masse bildet.

Cobaltolactat, $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$, krystallisirt in pfirsichblüthrothen, zu büschelförmigen Gruppen vereinigten Nädelchen. Beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in

kochendem Wasser, unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum (6, 90).

Nickeloxydullactat, $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Apfelgrüne Krystalle von demselben Habitus und denselben Eigenschaften des Cobaltsalzes; über Schwefelsäure aber verliert es einen grossen Theil Wasser (6, 113).

Cuprilactat, neutrales, $(C_3H_5O_3)_2Cu + 2H_2O$ (113, 133) oder $+ 3H_2O$ (90). Blaue, rectanguläre Krystalle des rhombischen Systems, löslich in 6 Thln. kaltem, 2·2 kochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem, 26 Thln. siedendem Alkohol. Beim Erhitzen entstehen CO, CO_2 und Zersetzungsprodukte der Milchsäure. Hält man die Temperatur zwischen 200—210°, so bilden sich Aldehyd und eine Säure, nach anderen Aldehyd und CO_2 (134). Kocht man eine Lösung des Salzes, so scheidet sich das

Basische Salz, $(C_3H_4O_3)Cu + \frac{1}{2}H_2O$ aus, als eine schwerkörnige Masse, die sich sehr schwer in Wasser löst (113, 129).

Silberlactat, $Ag(C_3H_5O_3) + H_2O$ (113) oder $\frac{1}{2}H_2O$ (124). Krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die lichtempfindlich sind, bei 100° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in 20 Thln. kaltem Wasser und in warmem Alkohol.

Ester der Milchsäure. Diese sind farblose Flüssigkeiten, welche durch Wasser sofort zerlegt werden und sich mit Chlorcalcium verbinden. Die Aetherester sind farblose, in Wasser ziemlich unlösliche, neutrale Flüssigkeiten (136).

Methylester, $C_4H_8O_3 = CH_3-CHOH-COOCH_3$, entsteht in reichlicher Menge durch Erhitzen von Milchsäure mit absolutem Methylalkohol auf 160°. Siedepunkt 144·8 (i. d.) bei 760° Millim.; Spec. Gew. = 1·1180 bei 0°; 1·0898 bei 19°; 1·0280 bei 80°; 1·0176 bei 90° (136).

Aethylester, $C_5H_{10}O_3 = CH_3-CHOH-COOC_2H_5$, wurde zuerst dargestellt durch Destilliren von Calciumlactat mit äthylschwefelsaurem Kalium (137). Er lässt sich ferner gewinnen durch Erhitzen von Milchsäure und ihrem Anhydrid mit absolutem Alkohol auf 170° (138) und durch Einleiten vom absolutem Alkohol in Milchsäure, welche auf 170—180° erhitzt ist (139). Siedep. 154·5 (i. D.) bei 760 Millim. Spec. Gew. = 1·0546 bei 0°; 1·0308 bei 19°; 0·9854 bei 60°; 0·9531 bei 91° (136).

Mit $CaCl_2$ zusammengebracht, löst es der Ester unter Erwärmen reichlich auf; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Haufwerk durchsichtiger, farbloser Krystallkörner, anscheinend rechtwinklige Prismen, welche die Verbindung von der Formel $4C_5H_{10}O_3 + CaCl_2$ darstellen (137). Die Verbindung mit Chloral s. Milchtetrachloräthylsäureäthyläther.

Milchsäureäthylidenester, $C_5H_8O_3 = CH_3-\overset{CHO}{\underset{COO}{|}}\!\!>CH-CH_3$. Zu seiner Gewinnung erhitzt man Aldehyd, auch Metaldehyd mit seinem doppelten Gewicht an Milchsäure, welche vorher mehrere Stunden über 150° erhitzt worden ist, im Rohr während 10 Stunden bei 160°. Der Röhreninhalt wird fraktionirt und dem zwischen 50° und 200° siedenden Theil trocknes K_2CO_3 zugefügt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere mit geglühtem K_2CO_3 entwässert und destillirt wird. Das bei 150—153° Uebergehende enthält den Ester, eine wasserhelle Flüssigkeit. Siedep. 151—152½°. Schwerer als Wasser, löst sich aber in diesem in grösserer Menge. Kaltes Wasser zersetzt ihn langsam, heisses schnell in Aldehyd und Milchsäure (140).

Isopropylester, $C_6H_{12}O_3 = CH_3-CHOH-COO\cdot CH=(CH_3)_2$, ist das Produkt der Einwirkung des Isopropylalkohols auf Milchsäure bei 170°. Siedep. 166—168°. Löslich in Wasser (141).

Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5 = CH_3-CHOH-COO-CH\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, bildet sich beim Entwässern der Milchsäure bei 130°—140° (142); (man kann die Temperatur ohne Nachtheil bis auf 200° steigern). Die Entwässerung geht auch bei gewöhnlicher Temperatur in einer trockenen Atmosphäre vor sich. Die Constitution wurde nachgewiesen durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Kaliumlactat und Brompropionsäure im Oelbade auf 100—120° (143).

Amorphe, braungelbe Masse, kaum löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis. Bis auf 240° erhitzt, bleibt das Anhydrid unverändert; bei 250—260° spaltet es sich in CO, CO_2, Aldehyd, Lactid und Citraconsäure. Durch Behandeln mit Alkalien und alkalischen Erden entsteht sofort wieder Milchsäure (142). Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Anhydrids entstehen Ammoniumlactat und Lactamid.

Lactid, $(C_3H_4O_2)_2 = CH_3\begin{array}{l}COO - CH - CH_3\\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH - O - CO\end{array}$; dasselbe erhielten zuerst Gay-Lussac und A. Pelouze als weissen, festen Rückstand bei vorsichtiger Destillation der Milchsäure, s. Milchsäureanhydrid (144). Zu seiner Darstellung wird ein trockner Luftstrom über auf 150° erhitzte Milchsäure geleitet; das Lactid sublimirt in den Retortenhals (145). Es krystallisirt aus wenig kochendem absolutem Alkohol in monoklinen Tafeln, welche bei 124·5° schmelzen (145). Siedep. 225° bei 757 Millim. (146). Dampfd. 4·81.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, oder mit Wasser und Alkalien gekocht, geht es wieder in Milchsäure über. Geschmolzen absorbirt das Lactid trockenes Ammoniakgas und geht in Lactamid über.

Methylmilchsäure, α-Methoxylpropionsäure, $C_4H_8O_3 = CH_3-CH(OCH_3)-COOH$, ist durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriumlactat bei 110—120° und nach sehr umständlicher Reinigung des Produktes erhalten worden. Saurer, fast farbloser Syrup, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist (147).

Das Silbersalz, $CH_3-CH(OCH_3)-COOAg$, stellt getrocknet eine harzartige, spröde Masse dar, die in Wasser leicht löslich ist.

Methylomilchsäuremethylester, α-Methoxylpropionsäuremethylester, $C_5H_{10}O_3 = CH_3-CH(OCH_3)-COOCH_3$, ist eine bei 135—138° siedende Flüssigkeit, durch Einwirkung von Natriummethylat auf α-Chlorpropionsäuremethylester (148).

Methylomilchsäureäthylester, α-Methoxylpropionsäureäthylester, $C_6H_{12}O_3 = CH_3-CH(OCH_3)-COOC_2H_5$, wurde gewonnen durch Einwirkung von Natriummethylat auf α-Brompropionsaureäthylester. Farblose, nach Krauseminze riechende, in Wasser unlösliche, neutrale Flüssigkeit. Siedep. 135·5 (i. D.) bei 760 Millim. Spec. Gew. = 0·9906 bei 0°; 0·9765 bei 18°; 0·9280 bei 66°; 0·8002 bei 94° (149).

Aethylomilchsäure, α-Aethoxylpropionsäure, $C_5H_{10}O_3 = CH_3-CH(OC_2H_5)-COOH$, bildet sich beim Verseifen des Aethylomilchsäureäthylesters mit Alkalien (150). Butlerow erhielt das Natriumsalz neben acrylsaurem Natron bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform (151). Die Säure siedet nicht ohne geringe Zersetzung zwischen 195—198° und ist eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit. Ihr Geruch erinnert an verdünnte Essigsäure und die Blätter von *Pelargonium zonale*. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und

Aether und wird aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Natriumsulfat und Chlorcalcium ölförmig ausgeschieden. Mit concentrirter HJ auf 100° erhitzt tritt Zerfall ein in Milchsäure, Propionsäure und Aethyljodid.

Salze: Die meisten Salze krystallisiren sehr schwer und sind sehr löslich in Wasser (152).

Calciumsalz, $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Farblose, prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle, welche bei 100° ihr Wasser verlieren.

Silbersalz, $AgC_5H_9O_3$; ist sehr charakteristisch. Es löst sich ziemlich gut in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Aus heiss gesättigter Lösung fällt es in ausserordentlich feinen, seideglänzenden Nadeln.

Aethylomilchsäureäthylester,

$$C_7H_{14}O_3 = CH_3 - CHOC_2H_5 - COOC_2H_5,$$

kann man darstellen durch Einwirkung von Jodäthyl auf den Kaliumäthylester (153) oder durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobrompropionsäureäthylester (154). Farblose, in Wasser ziemlich unlösliche, neutrale Flüssigkeit, welche mit Kalilauge gekocht in Alkohol und äthylmilchsaures Kali gespalten wird. Siedep. 155° (i. D.) bei 760 Millim. Spec. Gew. = 0·9498 bei 0°; = 0·9326 bei 19°; = 0·8862 bei 64°; = 0·7804 bei 94° (155).

Tetrachloräthylomilchsäureäthylester, $C_5H_6Cl_4O_3 = CH_3 - CH(OCHCl - CCl_3) - COOC_2H_5$. Bringt man Milchsäureäthylester mit Chloral zusammen, so erwärmt sich die Mischung und wird nach einigen Stunden unlöslich. Lässt man auf diese PCl_5 einwirken, so entsteht das Tetrachlorprodukt, welches eine dicke, farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und süsslichem Geschmack darstellt. Spec. Gew. = 1·42 bei 11° (156).

Isopropylomilchsäureisopropylester, $C_6H_{12}O_3 = CH_3 - CH(OCH' - (CH_3)_2) - COOC_3H_7$, entsteht durch Einwirkung von Isopropyljodid auf den Natriumisopropylmilchsäureester. Eine Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und wenig höher siedet als der Isopropylester (157).

Nitromilchsäure, $C_3H_5NO_5 = CH_3 - CH(ONO_2) - COOH$. Löst man Milchsäure in einem gekühlten Gemisch von rauchender HNO_3 und conc. H_2SO_4 und giesst dann die Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers, so scheidet sich die Nitrosäure als ein sehr dickes, dichtes, farbloses Oel aus (158). Spec. Gew. = 1·35 bei 13°. In Wasser kaum löslich, sehr gut in Aether. Dieses spaltet sich, unter gewöhnlichen Umständen sich selbst überlassen, gänzlich in Cyanwasserstoffsäure, Oxalsäure und Wasser (159).

Nitromilchsäureäthylester, $C_5H_{10}NO_5 = CH_3 - CH(ONO_2) - COOC_2H_5$, wird wie die Nitromilchsäure aus dem Milchsäureäthylester gewonnen. Klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, wie die des gewöhnlichen Salpeteräthers und von süssem und zugleich stechendem Geschmack. Siedep. 178° (unzersetzt) (158). Spec. Gew. = 1·1534 bei 13°.

Acetylomilchsäure, Acetoxylpropionsäure, $CH_3 - CH(C_2H_3O_2) - COOH$, entsteht durch Spalten des Essigmilchsäureäthylesters mit dem doppelten Volumen Wassers bei 150° während 2–3 Stunden. Der Process ist vollendet, wenn der Inhalt der Röhren nach dem Abkühlen sich nicht mehr trübt. Die Säure bildet einen kaum flüssigen Syrup, der sich vollständig in Wasser löst; sie ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, geht aber mit Wasserdämpfen zum grossen Theil unzersetzt über. Ihre Salze zersetzen sich leicht. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so zerlegt sie sich in Milchsäure und Essigsäure; dasselbe tritt ein, wenn man sie lange Zeit mit Wasser in Berührung lässt (160).

Salze. **Bariumsalz**, $Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$, erhält man unter der Luftpumpe getrocknet als gummiartige, spröde und pulverisirbare Substanz, die in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Bei 100° gehen 2 Mol. H_2O fort, bei 140° wiederum 2 Mol.

Zinksalz, $Zn(C_5H_7O_4)_2$, wird gewonnen unter Vermeidung jeglicher Erwärmung durch genaues Ausfällen des Bariumsalzes durch neutrales Zinksulfat. Unter der Luftpumpe und dann bei 110° getrocknet stellt es eine gummiartige Masse dar. In wässriger und alkoholischer Lösung zersetzt es sich ausserordentlich leicht in milchsaures und essigsaures Zink.

Acetylomilchsäureäthylester, $CH_3 - CH(C_2H_3O_2) - COOC_2H_5$, bildet sich fast quantitativ durch Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäureäthylester unter beträchtlicher Erwärmung. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Calvillen erinnerndem Geruch, reagirt neutral, ist mit Wasser nicht mischbar, wird aber nach und nach von demselben zersetzt. Siedep. 177° bei 733 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·0458 bei 17°. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar; aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser wieder abgeschieden (161).

Butylomilchsäureäthylester, $C_9H_{16}O_4 \cdot CH_3 - CHCC_4H_7O_2)$ $- COOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Chlormilchsäureester auf eine alkoholische Lösung von Kaliumbutyrat als eine ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Siedep. 208°. Spec. Gew. = 1·024 bei 0° (162).

β-Chlormilchsäure, β-Chlor-α-oxypropionsäure, $C_3H_5ClO_3 = CH_2Cl - CH(OH) - COOH$, bildet sich durch Anlagern von HCl an die Oxyacrylsäure (Glycidsäure) und von HClO an die Acrylsäure (163), durch Oxydation von Epichlorhydrin und Monochlorhydrin mit Salpetersäure (164), ferner durch Addition von CNH zu Chloraldehyd und Zerlegen des Cyanids mit HCl (165).

Die Säure krystallisirt aus Aether in rosettenförmigen Aggregaten von glänzenden, rhombischen Prismen (166). Siedep. 178°. Spec. Gew. = 1·1534 bei 15°. Sie schmilzt nach Frank bei 71° (165), nach Melikoff bei 78° (163) und destillirt weder für sich noch mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Kocht man sie mit alkoholischer Natronlösung, so geht sie in die Oxyacrylsäure über; behandelt man sie mit der äquivalenten Menge Silberoxyd, so entsteht Glycerinsäure. Bei der Einwirkung von NH_3 entsteht β-Amidomilchsäure. Die Säure bleibt unverändert, wenn sie mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° erhitzt wird; erhitzt man sie mit Wasser, so zerfällt sie in Aldehyd, CO_2 und HCl (167).

Salze (165): Diese lassen sich leicht darstellen durch Sättigen von Chlormilchsäure mit Metallcarbonaten mit Ausnahme des Kalium-, Barium-, Blei- und Silbersalzes.

Calciumsalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Ca + 3H_2O$, bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht lösliche Tafeln und Blättchen von klinorhombischem Habitus.

Zinksalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$, krystallisirt in Tafeln, ähnlich denen des Calciumsalzes. Bei 120—130° verliert es langsam sein Krystallwasser. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Mangansalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Mn + 3H_2O$. Schöne, rosenrothe, tafelförmige Blättchen, die bei 110° wasserfrei werden.

Kupfersalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Cu$. Seideglänzende, grüne Blättchen.

Silbersalz, $C_3H_4ClO_3Ag$, erhielt Glinsky in seideglänzenden Krystallbüscheln; es zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in AgCl, CO_2 und Aldehyd.

β-Chlormilchsäuremethylester, $C_4H_7ClO_3 = CH_2Cl - CHOH - COOCH_3$, wird durch Sättigen einer Lösung der Säure in absolutem Methylalkohol mit HCl, Abdestilliren des Alkohols, Neutralisiren mit wasserfreiem

Natriumcarbonat und Ausziehen mit Aether gewonnen. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep. 185—187° (168).

β-Chlormilchsäureäthylester, $C_5H_9ClO_3 = CH_2Cl - CH(OH) - COOC_2H_5$, wird analog dem vorigen Ester dargestellt. Farblose, fettig anzufühlende Krystallmasse. Schmp. 37°, Siedep. 205° (uncorr.). Löst sich in Wasser ziemlich reichlich unter baldiger Zersetzung in Alkohol und freie Säure (168).

Dichlormilchsäure, $C_3H_4Cl_2O_3 = CHCl_2 - CH(OH)COOH$. Ihre Darstellung ist ganz analog derjenigen der Monochlormilchsäure aus Monochloraldehyd und CNH, indem man diesen durch Dichloraldehyd ersetzt, die Reactionsflüssigkeit im Vacuum abdestillirt und den Rückstand mit alkoholfreiem Aether auszieht. Sie krystallisirt aus Aether in Tafeln, welche sehr zerfliesslich sind. Schmp. 76·5—77°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (169).

Wird sie mit Wasser auf 150° erhitzt, so verliert sie nur sehr wenig Chlor; steigert man die Temperatur, so tritt Zersetzung in Kohlensäure und schwarze Produkte ein. Bei der Einwirkung von Barytwasser tritt Zersetzung schon zwischen 40—50° ein, wahrscheinlich bildet sich ein Gemenge von tartronsaurem und glycerinsaurem Salz (?) (179). Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden.

Dichlormilchsäureäthylester, $C_5H_8Cl_2O_3 = CHCl_2 - CHOH - COOC_2H_5$, ist zu erhalten durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure (171) und entsteht neben Chloracrylsäureester bei der Reduction des Trichlormilchsäureesters (s. d.) (172). Siedep. = 219—222° (171); nach Rudnew 205—206° (173).

Trichlormilchsäure, $C_3H_3Cl_3O_3 = CCl_3 - CHOH - COOH$, wurde zuerst durch Kochen von Chloralcyanhydrat mit starker wässriger Salzsäure erhalten (174).

Darstellung. Man löst Chloralhydrat in gewöhnlicher 10—12 $\frac{0}{0}$ CNH auf. Man lässt 24 Stunden stehen, digerirt dann mehrere Stunden am Rückflusskühler und dampft ab, bis der Geruch nach CNH verschwunden ist. Das zurückbleibende, beim Erkalten erstarrende Chloralcyanhydrin übergiesst man im Kolben mit dem zweifachen Gewicht HCl und leitet einen starken Strom Salzsäuregas ein bis zur vollständigen Lösung der Masse. Die Lösung digerirt man auf dem Wasserbade bis die Blausäurereaction ausbleibt. Man engt nun ein und nimmt die Krystallmasse zur Trennung von Salmiak in 2 Thln. Aether auf. Nach Verdunsten desselben resultirt die genügend reine Säure; die Ausbeute entspricht der Berechnung (175).

Farblose oder lichtgelbliche Prismen. Schmp. 105—110°. Mit Alkalien spaltet sich die Säure in Chloral und Ameisensäure. Erwärmt man sie mit Harnstoff in wenig Wasser gelöst auf dem Wasserbade, so entsteht unter CO_2-Entwicklung Acetylenharnstoff, $C_4H_6N_4O_2$; war die Wassermenge sehr gering, so tritt daneben noch Dichlorvinylharnstoff, $C_3H_4Cl_2N_2O$, auf. Lässt man NH_3 auf die Säure einwirken, so erhält man Glycosin, $C_6H_6N_4$. Mit Hydroxylamin entsteht Glyoxim, mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylhydrazin. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht eine strahlig krystallisirende Säure, wahrscheinlich Monochlormilchsäure.

Salze: Diese lassen sich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure in der Wärme nur durch Neutralisiren derselben in der Kälte gewinnen.

Ammoniumsalz, $C_3H_2(NH_4)Cl_3O_3$. Rein weisse Krystallrinden aus mikroskopischen Blättchen bestehend, gewonnen durch Sättigen der Säure mit alkoholischem Ammoniak.

Kaliumsalz, $C_3H_2KCl_3O_3$, krystallisirt sehr schwierig in bräunlichen Prismen.

Natriumsalz, $C_3H_2NaCl_3O_3$, entsteht durch Neutralisiren der Säure mit alkoholischem Natron. Ziemlich grosse klinorhombische Tafeln und Prismen.

Trichlormilchsäureäthylester, $C_5H_7Cl_3O_3 = CCl_3 - CHOH - COOC_2H_5$, ist zuerst durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine äthylalkoholische Lösung der Trichlormilchsäure erhalten worden (176). Entsteht ferner bei der Einwirkung von Alkohol auf Chloralid bei 140—150° unter Druck (177).

Darstellung. Diese schliesst sich eng an diejenige der Trichlormilchsäure aus Chloralcyanhydrin an. Das erstarrte Cyanhydrin löst man noch warm in $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Alkohol und leitet Salzsäuregas unter Benutzung des Rückflusskühlers und Erwärmen auf dem Wasserbade ein, bis die Berliner Blauprobe versagt. Man giesst nun die heisse Flüssigkeit in die einfache Menge kalten Wassers, der ölig ausfallende Ester erstarrt beim völligen Erkalten und wird abgesaugt. Ein nicht unerheblicher Rest bleibt in Lösung und wird durch Ausziehen mit Aether gewonnen (178).

Der Ester krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 66—68° und siedet bei 233 bis 237°. Er besitzt einen schwachen aromatischen Geruch. Wenig löslich in kaltem Wasser; in kochendem Wasser wird er theilweise zersetzt. In kalter verdünnter Kali- und Natronlauge löst er sich mit grösster Leichtigkeit und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 wieder abgeschieden (179). In der Wärme wird durch Natronhydrat oder Barythydrat, Tartronsäure und Dichloressigsäure gebildet. PINNER und BISCHOFF fanden bei der Reduction der alkoholischen Lösung des Esters mittelst Zink- und Salzsäure Dichlormilchsäureester und Chloracrylsäureester (176), RUDNEW dagegen Chlor- und Dichlormilchsäureester (173).

Acetylotrichlormilchsäure, Essigtrichlormichsäure, $C_5H_5Cl_3O_4 = CCl_3 - CH(C_2H_3O_2) \cdot COOH$, bildet sich beim Kochen der Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid; sie scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsprodukts in Wasser krystallinisch ab und krystallisirt beim Verdunsten ihrer Lösung in Benzol in prachtvollen Krystallen. Schmp. 65°. Unlöslich in Petroleumäther (180).

β-Brommilchsäure, $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br - CHOH - COOH$, ist das Additionsprodukt der Oxyacrylsäure (Glycidsäure) mit Bromwasserstoffsäure. Nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Natriumcarbonat und Ausziehen mit Aether, krystallisirt sie in durchsichtigen, prismatischen Krystallen. Schmp. 89 bis 90°. Löslich in allen Verhältnissen in Wasser und Aether (181).

α-β-Dibrommilchsäure, $C_3H_4Br_2O_3 : CH_2Br - CBrOH - COOH$.

Wird Acroleïnbromid, $CH_2Br - CHBr - COH$, in der Kälte mit verdünnter HNO_3 oxydirt, so treten eine flüssige und eine feste Säure auf. Letztere ist Dibrommilchsäure.

Sie ist in Wasser leicht löslich, in CS_2 unlöslich, in welchem dagegen die flüssige Säure leicht löslich ist. Aus heisser Chloroformlösung scheidet sie sich beim Erkalten krystallinisch ab. Schmp. 98° (182).

β_2-Dibrommilchsäure, $C_3H_4Br_2O_3 = CHBr_2 - CHOH - COOH$, ist unkrystallisirbar und entsteht bei der Einwirkung starker HCl auf Dibromäthylidencyanhydrin, $CHBr_2 - CH(OH)CN$ (183).

WISLICENUS erhielt durch Einwirkung von Brom auf wasserfreie Brenztraubensäure im geschlossenen Rohre und Abkühlen in Eiswasser einen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung einer Dibrommilchsäure entspricht. Er zerfällt schon durch die Luftfeuchtigkeit in Brombrenztraubensäure und HBr (184).

β-Tribrommilchsäure, $C_3H_3Br_3O_3 = CBr_3 - CH(OH) - COOH$, entsteht durch Verseifen des Bromalcyanhydrins mit HCl (183).

Darstellung: 500 Grm. Bromalhydrat werden mit 1 Kilo concentrirter Blausäure und 500 Cbcm. Salzsäure (spec. Gew. = 1·19) in einem geräumigen Kolben vermischt und während 2 Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbad digerirt und dann unter erneutem Salzsäurezusatz und häufigem Umschütteln die Digestion fortgesetzt, bis beträchtliche Mengen von Salmiak sich ausscheiden. Man giesst von diesem ab, fügt wiederum HCl zu, digerirt u. s. f. Nach vollständiger Verseifung wird bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne eingedampft und die trockne Masse mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung muss man freiwillig verdunsten lassen, sonst tritt theilweise Zersetzung der Säure ein (185).

Feine, rosettenförmig gruppirte Nadeln. Schmp. 141—143°. Löslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Tribrommilchsäureäthylester, $C_5H_7Br_3O_3 = CBr_3 - CH(OH) COOC_2H_5$, ist fest und krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmp. 44—46°. Darstellung wie die der analogen Ester (186).

β-Jodmilchsäure, $C_3H_5JO_3 = CH_2J - CHOH - COOH$, bildet sich beim Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium auf 50°. Schmp. 84—85°. Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln (187).

Dilactylsäuren, $C_6H_{10}O_5$, dieselben zerfallen in einbasische und zweibasische.

1. Einbasische Säure, $CO_2H - CH(CH_3) - O - CO - CH - (OH) - CH_3$.

Dilactylsäureäthylester, $C_8H_{14}O_5 = (CO_2C_2H_5) - CH - (CH_3) - O - CO - CH(OH)CH_3$; zu seiner Darstellung erhitzt man eine alkoholische Lösung von α-Chlorpropionsäureäthylester und milchsaurem Kali im geschlossenen Gefässe auf 100°. Das ausgeschiedene Chlorkalium löst man in Wasser, gleichzeitig scheidet sich an der Oberfläche der Lösung ein Oel ab. Dieses wird abgehoben, getrocknet und fractionirt.

Das bei 225—238° Uebergehende enthält den Ester, eine ölige Flüssigkeit, welche bei 235° siedet. Spec. Gew. = 1·134 bei 0°. Längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, zersetzt er sich in Alkohol und Milchsäure (189).

Zweibasische Säure, $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_3 - CH - COOH \\ | \\ O \\ | \\ CH_3 - CH - COOH \end{matrix}$?

Dilactylsäurediäthylester, $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$ (190).

Darstellung: Man erhitzt äquivalente Mengen von Natriummilchsäureester und α-Chlorpropionsäureäthylester unter Druck auf 110—120°. Die entstandene lichtbraune, dicke, viel NaCl enthaltende Flüssigkeit wird mit Wasser behandelt. Das abgeschiedene Oel wird mit Wasser gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, und dann im evacuirten Destillationsapparat so lange auf 110° erhitzt, bis im Rückstand kein Chlor nachzuweisen ist.

Farbloses Oel von ätherartigem Geruch, welches im Vacuum bei 190° siedet. Wässriges Kali zersetzt es nicht, wohl aber alkoholisches und zwar in Milchsäure und Aethylmilchsäure. Erhitzt man den Ester mit ätherischem Ammoniak, so entsteht das Amid in Form eines Oeles. Seine empirische Formel $= C_8H_{15}NO_4 = (CO_2C_2H_5)CH(CH_3) \cdot O \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CONH_2$. Es löst sich nicht in Wasser und zerfällt mit Aetzkali gekocht in Milchsäure und Aethylomilchsäure. Befremdend ist, dass bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali äthylomilchsaures Kalium entsteht, wo doch nur milchsaures Salz zu erwarten ist, da nach der Bildungsweise des Esters keine Aethoxylgruppen vorhanden sein können, was folgende Gleichung veranschaulicht: $O[CH(CH_3)CO_2C_2H_5]_2 + 2KOH + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CH_3CH(OH)COOK$. Nun verläuft aber die Spaltung nach

folgender Gleichung $O[CH(CH_3)CO_2C_2H_5]_2 + 2KOH = C_2H_5OH + CH_3 - CHOH - COOK + CH_3 - CHOC_2H_5 - COOK$, was BRÜGGEN veranlasst, dem Ester folgende Constitution zuzuschreiben: $C_2H_5OCH(CH_3)COOCH(CH_3)COOC_2H_5$.

Trilactylsäurediäthylester,

$$C_{13}H_{22}O_7 = \begin{matrix} CH_3 - CH - CO_2 - C_2H_5 \\ \rangle O \\ CH_3 - CH - CO_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CO_2C_2H_5, \end{matrix}$$

bildet sich bei der direkten Vereinigung des Lactids mit Aethylomilchsäureäthylester, welche durch mehrtägiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 140° vollzogen wird. Aus dem Produkt wird der Aether herausfractionirt. Dieser ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit. Siedep. 270°. Kali zerlegt sie in Alkohol und Milchsäure (191).

Amide.

α-Lactamid, $C_3H_7NO_2 = CH_3 - CH(OH) - CONH_2$, wurde zuerst durch Zersetzen des Milchsäureäthylesters durch trockenes Ammoniakgas dargestellt (192), dann durch Sättigen des Lactids mit Ammoniak (193).

Darstellung. Reine Milchsäure, welche bis zum constanten Gewicht auf 140—150° erhitzt worden ist, wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und unter guter Abkühlung vollkommen trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf fällt wasserfreier Aether Ammoniumlactat als syrupdicke Masse, welche von der ätherisch-alkoholischen Lösung getrennt wird; diese hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum oder beim Abdestilliren das Amid als gelbliche, strahlig blätterig krystallinische Masse, die zwischen Papier gepresst schneeweiss wird (194).

Schmp. 74°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in reinem Aether. Mit starker Kalilauge gekocht, entwickelt das Amid Ammoniak. Verbindet sich nicht mit Metalloxyden.

Lactäthylamid, $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 - CH(OH) - CONHC_2H_5$. Bringt man Lactid mit Aethylamin zusammen, so geräth letzteres sofort ins Sieden. Man lässt die Einwirkung beider Substanzen in geschlossenem Gefässe vor sich gehen; das Aethylamid resultirt als eine krystallinische Masse, welche einmal aus Alkohol umkrystallisirt wird. Schmp. 48°. Siedep. 260° (193).

Aethylomilchsäureamid, Milchäthyläthersäureamid, $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 - CH(OC_2H_5) - CONH_2$, erhält man durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Aethylomilchsäureäthylesters und darauf folgendes Kochen im offenen Gefässe. Nach Beseitigung des Ammoniaks und des Alkohols bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche zu einer krystallinischen Masse aus breiten, glänzenden Blättern bestehend, die sich ein wenig fettig anfühlen, erstarrt.

Schmp. 62—63°. Siedep. 299° bei 761 Millim. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Alkali gekocht, spaltet sich das Amid in NH_3 und Aethylomilchsäure (195).

Lactimid, $C_3H_5NO = CH_3 - CH\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix}$, entsteht durch Ueberleiten von Salzsäuregas über Alanin bei einer Temperatur von 180—200°. Es findet dabei ein theilweiser Zerfall in CO_2 und Aethylamin statt. Die wässrige Lösung des Reactionsproduktes wird mit $Pb(OH)_2$ gekocht und dann von dem basischen Chlorblei abfiltrirt. Die nun klare Lösung wird mit H_2S entbleit, zur Trockne verdampft und dem Rückstand das Imid durch absoluten Alkohol entzogen. Farblose, durchsichtige Krystallnadeln oder Blättchen, die bei 275° schmelzen und unzersetzt sich sublimiren lassen. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Weder mit Basen noch mit Säuren geht das Imid Verbindungen ein. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, pag. 372.)

Lactamin, $C_3H_7NO_2 = CH_3 - \overset{\frown NH_3 \frown}{CH - CO - O}$, wird erhalten, wenn man längere Zeit Ammoniumlactat auf 95—105° in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt. (Steigert man die Temperatur, so entsteht Lactamid.) Es hinterbleibt als unkrystallisirbare Masse, welche sich ohne zu destilliren bei 200° zersetzt und von Wasser sofort in Ammoniumlactat umgewandelt wird (196).

Trichlormilchsäureamid, $C_3H_4Cl_3NO_2 = CCl_3 - CH(OH) - CONH_2$ (197).

Zu seiner Darstellung vermischt man eine Lösung von Chloralcyanhydrat in Eisessig nach und nach mit concentrirter H_2SO_4, giesst nach mehrtägigem Stehen die dickflüssige Masse in kaltes Wasser, zieht mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des Aethers nadelförmige Krystalle, die mehrmals aus Benzol umkrystallisirt werden.

Das Amid krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Schmp. 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

Acetylotrichlormilchsäureamid, Essigtrichlormilchsäureamid, $C_5H_6Cl_3NO_3 = CCl_3 - CH(C_2H_3O_2) - CONH_2$, wird erhalten, wenn zu einer Lösung des Chloralacetylcyanids in möglichst wenig Eisessig die dreifache Menge concentirter H_2SO_4 gegeben wird.

Man lässt die dickflüssige Lösung einige Tage stehen, giesst sie in kaltes Wasser und extrahirt das Amid mit Aether; nach Abdunsten des letzteren scheidet es sich in feinen weissen Nadeln aus, die man aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 94—95°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, gar nicht in Petroleumäther. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer (197).

Lactanilid, $C_9H_{11}NO_2 = CH_3 - CH(OH) - CO - NHC_6H_5$, kann entweder durch Erhitzen der Milchsäure mit Anilin oder durch Einwirkung von Aniliden auf den Milchsäureäthylester dargestellt werden. Es bildet sich auch, wenn ein Gemisch von Milchsäure und Anilin mehrere Monate über H_2SO_4 im Vacuum aufbewahrt wird.

Darstellung. Man erhitzt Milchsäure und Anilin auf dem Sandbade derart, dass Wasserdämpfe entweichen, aber das Gemisch nicht zum Sieden gelangt. Nach 6—7 Stunden kocht man die zähflüssige Masse mit Wasser und filtrirt; nach starkem Einengen krystallisirt aus dem Filtrat die Substanz aus.

Das Anilid bildet farblose Krystallplatten. Schmp. 58°. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich, unlöslich in Petroleumäther. Kaltes Wasser löst es nur wenig, heisses leichter; auch aus Benzol lässt es sich umkrystallisiren (198).

Ortholactotoluid, $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3 - CH(OH) - CONHC_6\overset{1}{H}_4(\overset{2}{C}H_3)$, Zu seiner Darstellung verfährt man wie beim Anilid angegeben. Das Reactionsprodukt wird mit heissem Wasser ausgezogen; das Toluid scheidet sich als Oel ab und erstarrt nur allmählich. Man löst es in Benzol und fügt Petroleumäther bis zur Trübung hinzu oder lässt seine Lösung in warmem Benzol abkühlen, verdunsten und erhält es so als ein Krystallmehl. Schmp. 72°. Es besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das Anilid (199).

Paralactotoluid, $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3 - CH(OH) - CONH - C_6\overset{1}{H}_4(\overset{4}{C}H_3)$. Darstellung wie die des Orthotoluids; es fällt aus der heissen wässrigen Lösung in weissen Nadeln. Schmp. 102—103°. Seine Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des Orthoderivats überein (199).

β-Amidomilchsäure, Amidoäthylidenmilchsäure, Isoserin, $C_3H_7NO_3 = NH_2CH_2 - CHOH - COOH$, lässt sich bereiten, entweder durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlormilchsäureäthylester bei 120° (215) oder von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Oxyacrylsäure und α-Chlormilchsäure bei derselben Temperatur (216).

Lange, monokline Prismen, welche unter warmem Wasser zu vierseitigen Tafeln zerfallen (217). Löslich in 65·4 Thln. Wasser bei 20°, sehr leicht in kochendem. Das Chlorhydrat krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Kupfersalz ist tiefblau und krystallisirt in Nadeln (216).

Erlenmeyer erhielt aus der β-Chlormilchsäure, eine Amidomilchsäure, deren Eigenschaften die gleichen sind wie die der aus α-Chlormilchsäure erhaltenen. Melikoff erklärt die Identität der beiden Amidomilchsäuren durch die Annahme, dass Ammoniak auf beide Chlormilchsäuren Chlorwasserstoffsäure entziehend wirkt und in beiden Fällen Oxyacrylsäure entsteht, an welche sich nun Ammoniak anlagert. Die beiden Phasen kommen zum Ausdruck in folgenden Gleichungen:

$$1. \begin{array}{l} a)\ COOH - CHOH - CH_2Cl + NH_3 = \\ b)\ COOH - CHCl - CH_2OH + NH_3 = \end{array} NH_4Cl + COOH - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \!\!>\! O.$$

$$2.\ COOH - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \!\!>\! O + NH_3 = CH_2NH_2 - CHOH - COOH\ (217).$$

α-Thiomilchsäure, $C_3H_6SO_2 = CH_3 - CH(SH)COOH$, lernte man zuerst kennen als das Produkt der Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf α-chlorpropionsaures Natron bei 100° (203). Dieselbe Reaction vollzieht sich schon in der Kälte, wenn zu einer concentrirten Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat aus einem Scheidetrichter 1 Mol. reine α-Chlorpropionsäure getröpfelt wird. Es entstehen KCl, thiomilchsaures und thiodilactylsaures Kalium, letzteres durch Einwirkung von basisch thiolactylsaurem Kalium auf α-chlorpropionsaures Kalium:

$$2KSH + Cl \cdot C_2H_4COOH = KCl + SH \cdot C_2H_4 - COOK + H_2S,$$
$$SH \cdot C_2H_4COOK + KHS = SK \cdot C_2H_4COOK + H_2S,$$
$$SK \cdot C_2H_4COOK + Cl \cdot C_2H_4COOK = KCl + S(C_2H_4COOK)_2\ (204).$$

Ferner wurde die Thiosäure dargestellt durch Uebersättigen einer wässrigen Lösung des brenztraubensauren Silbers mit H_2S und Aufbewahren derselben im geschlossenen Gefäss während einer Woche, wobei sich Schwefel abschied (205). Leitet man H_2S in frisch destillirte Brenztraubensäure, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches ein Additionsprodukt, $C_3H_4O_3 + C_3H_4SO_2$, ist. Dieses wird, in wässriger Lösung mit concentrirtem HJ auf dem Wasserbade behandelt, gespalten in Thiomilchsäure und Brenztraubensäure unter Abscheidung von Jod (206).

Darstellung. Man schachtelt ein mit Brenztraubensäure gefülltes Rohr in ein mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser beschicktes Einschmelzrohr und erhitzt zwei Stunden auf 110°. Darauf wird der gelbgefärbte Röhreninhalt mit H_2O verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether extrahirt oder aber direkt in ein Salz übergeführt (207).

Farblose, ölige, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von unangenehmem, lange haftendem Geruch. Im Vacuum lässt sie sich destilliren. Mit Fe_2Cl_6 färbt sie sich vorübergehend indigblau. Ist das Fe_2Cl_6 nicht überschüssig, so giebt die wieder entfärbte Lösung mit KSCN keine, mit Alkalien aber bei Luftzutritt eine intensiv purpurrothe Färbung, die allmählich unter Bildung von Dithiodilactylsäure wieder verschwindet. Bei einem Ueberschuss von Fe_2Cl_6 wird die Thiomilchsäure vollständig in Dithiodilactylsäure ver-

wandelt und giebt obige Reactionen nicht mehr. Ueberschüssiges Kupferoxydulsalz (nicht $CuCl_2$) erzeugt eine tief violette Lösung (Unterschied von der β-Thiosäure, in welcher ein Niederschlag entsteht), Cobaltacetat bringt bei Luftzutritt eine tiefbraune Färbung hervor. Jod oder Fe_2Cl_6 oxydiren die Säure zu Dithiodilactylsäure. Der atmosphärische Sauerstoff oxydirt dieselbe zu Dithiosäure, am schnellsten bei Gegenwart einer Spur eines Eisen- oder Kupfersalzes (204).

Salze. Die eigentlichen Salze, $SH - C_2H_4COOR$, sind wenig charakteristisch. Die aus saurer Lösung mit H_2S fällbaren Metalle ersetzen auch den mit dem S verbundenen H und liefern sehr gut charakterisirte Verbindungen, $SR - C_2H_4COOH$, die noch Säuren sind (204).

Bariumsalz, $(SHC_2H_4CO_2)_2Ba$, ist gummiartig, amorph, leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol.

Quecksilberthiomilchsäure, $Hg(SC_2H_4CO_2)_2$, krystallisirt aus einer erwärmten Lösung von HgO in Thiomilchsäure in kleinen, glänzenden Tafeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem, sowie in Alkohol sehr leicht löslich. Die Säure treibt aus Carbonaten CO_2 aus.

Quecksilberthiomilchsaures Kalium, $Hg(SC_2H_4CO_2K)_2 + xH_2O$. Man löst entweder HgO in thiomilchsaurem Kalium oder sättigt die Quecksilberthiosäure mit K_2CO_3. Krystallisirt (im Vacuum) in leicht löslichen, feinen, verfilzten Nadeln, die feucht sich am Licht schwärzen, trocken aber beständig sind.

Quecksilberthiomilchsaures Barium, $Hg(SC_2H_4CO_2)Ba$. Kleine, schwer lösliche Krystalle.

Silberthiomilchsäure, $AgS\cdot C_2H_4COOH$. Die Thiosäure fällt aus Silbernitrat ihr Silbersalz, das in Wasser und HNO_3 unlöslich ist. Gelbe, harte Masse. Giebt mit Alkalien und Alkalicarbonaten amorphe, leicht lösliche Salze, aus denen HNO_3 und $C_2H_4O_2$ die Silberthiosäure unverändert ausscheiden.

Wismuththiomilchsäure, $Bi(S\cdot C_2H_4COOH)_3$, ist der Silberverbindung sehr ähnlich, zersetzt sich in Berührung mit Wasser.

Platothiomilchsäure, $Pt(S\cdot C_2H_4COOH)_2$. $PtCl_4$ giebt mit Thiomilchsäure einen grünlich gelben Niederschlag, welcher in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in kaustischen Alkalien und Alkalicarbonaten löslich ist.

Cuprothiomilchsäure, $Cu_2(S\cdot C_2H_4COOH)_2$. Auf Zusatz von einem Kupferoxydsalz zu nicht überschüssiger Thiomilchsäure entsteht eine tiefviolette Färbung, die mit mehr Thiosäure verschwindet. Die entfärbte Lösung setzt beim Erwärmen einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Kupferoxydulsalzes ab, während die Flüssigkeit Dithiodilactylsäure enthält. Das Oxydulsalz ist in Alkalien löslich, in Wasser und Sauerstoffsäuren fast unlöslich. HCl löst es unter Zersetzung.

Bleithiomilchsäure, $C_2H_4{<}{}^{COO}_{S}{>}Pb$, bildet sich auf Zusatz von Bleiacetat zur Thiomilchsäure. Grauweisser, schwerer Niederschlag.

α-Thiomilchsäureäthylester, $C_5H_{10}SO_2 = SH - C_2H_4COO\cdot C_2H_5$, bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Thiomilchsäure, Alkohol und wenig concentrirter H_2SO_4. Leicht bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von sehr intensivem widerlichem Geruch. Gegen Hg-, Cu-, Ag-, Bi- und Pt-Lösung verhält es sich wie Mercaptan (208).

Kupferverbindung, $Cu_2(S - C_2H_4 - COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Schütteln des Esters neben Dithiodilactylsäureester mit $CuSO_4$-Lösung. Gelbes Pulver, welches aus heissem Alkohol in mikroskopischen, stärkemehlartigen Körnern sich ausscheidet. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.

α-Dithiolactylsäure, $C_6H_{10}O_4S_2 = \begin{matrix} CH_3 - CH - COOH \\ \diagdown S \\ | \\ \diagup S \\ CH_3 - CH - COOH \end{matrix}$, bildet sich bei der Oxydation der α-Thiomilchsäure mit Jod, Fe_2Cl_6 und Kupferoxydsalzen (208).

Darstellung. 1 Gewthl. α-Chlorpropionsäureäther wird mit 2 Gewthln. KHS während 2 Tage am Rückflusskühler gekocht, und alsdann aus der mit HCl neutralisirten Flüssigkeit durch Zusatz von Bleiacetat und NH_3 das Bleisalz gefällt. Dieses in Wasser suspendirt, wird mit H_2S zerlegt. Die vom PbS abfiltrirte Flüssigkeit wird concentrirt und mit Aether die Dithiosäure ausgezogen (203). Zur weiteren Reinigung wird sie noch einmal in das Bleisalz übergeführt u. s. w. (209).

Die Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln oder harten Krusten, die in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol und Aether sich leicht lösen. Schmp. 142°. Mit Cu- und Fe-Salzen giebt sie keine Farbenreactionen. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie glatt in Thiomilchsäure über (Zn und HCl, Natriumamalgam). HNO_3 oxydirt sie zu Propionsulfosäure, CrO_3 zu S bezw. H_2SO_4, CO_2 und Essigsäure. Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht, wird sie zerlegt in H_2S, CO_2 und Essigsäure (210).

Salze (211): Kaliumsalz: $S_2(C_2H_4-COOK)_2 + 2H_2O$. Wohlausgebildete Prismen oder Tafeln, die luftbeständig und in Wasser leicht löslich sind.

Ammoniumsalz, $S_2(C_2H_4-COONH_4)_2$. Luftbeständige, rhomboëderähnliche Krystalle.

Bariumsalz, $S_2(C_2H_4COO)_2Ba$, erhält man durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ und Fällen der Lösung mit Alkohol. Schwer im krystallisirten Zustand zu erhalten. Leicht löslich in Wasser.

Silbersalz, $S_2(C_2H_4COOAg)_2$, fällt auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer Lösung des Bariumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag. Löslich in HNO_3. Zersetzt sich unter 100°.

α-Thiodilactylsäure, $C_6H_{10}O_4S = \begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; S \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-CH-COOH \end{array}$, entsteht neben α-Thiomilchsäure beim Kochen von α-chlorpropionsaurem Kali mit Kaliumsulfhydrat (212). Bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von brenztraubensaurem Kali (214) und bei der Einwirkung von α-chlorpropionsaurem Kali auf basisch α-thiomilchsaures Kali (s. Thiomilchsäure) (213).

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. Thiomilchsäure mit 2 Mol. KOH und 1 Mol. α-chlorpropionsaures Kali. Nach kurzem Digeriren wird durch Zusatz von $BaCl_2$ thiodilactylsaures Barium gefällt, welches durch H_2SO_4 zerlegt wird (213).

Grosse, wohlausgebildete, monokline Prismen. Schmp. 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nascirender H ist ohne Einwirkung auf die Säure. Durch Oxydation mit verdünnter HNO_3 entsteht α-Sulfodipropionsäure. Wird eine Lösung des Blei- oder Silbersalzes andauernd mit H_2S behandelt, so entsteht Thiomilchsäure.

Salze. Kaliumsalz, $KC_6H_9O_4S$? ist entgegen SCHACHT's Angaben nicht zerfliesslich.

Bariumsalz, $S(C_2H_4CO_2)_2Ba$, scheint sowohl amorph und leicht löslich, als auch krystallinisch und wenig löslich sein zu können. Neutralisirt man die Säure in der Kälte mit $BaCO_3$ oder $Ba(OH)_2$ und fällt die Lösung, so scheidet sich ein amorpher Niederschlag aus, erhitzt man aber die Lösung längere Zeit, so schlägt sich ein körniges, krystallinisches Pulver nieder. Dieses bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung.

Silbersalz, $AgC_6H_9O_4S$, ist frisch gefällt amorph und in Wasser etwas löslich, verwandelt sich aber bald in glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich sind und von siedendem zersetzt werden.

Paramilchsäure, Fleischmilchsäure, optisch active Aethylidenmilchsäure findet sich in der Fleischflüssigkeit, namentlich des Muskelfleisches von Säugethieren (218), von Vögeln (219) und von Fischen (220). Nach BORSCZOW soll sie in frischen Muskeln vorkommen (221), hingegen fand FOLWARCZNY sie in denselben nicht (222). Ferner soll sie in der Muskulatur des Magens auftreten (223). In arbeitenden Muskeln ist ihre Menge geringer als in ruhenden (224),

ebenso im Hungerzustande (225). In todtenstarren Muskeln kann der Gehalt an Säure auf mehr als das doppelte steigen (226). Dieselbe ist ferner nachgewiesen worden in der Galle (227), in der Milz (228), in der Leber (229), in Drüsensäften (230), in einer Ovarialcystenflüssigkeit (231) und in dem erweichten, sauer reagirenden Gewebe ostaomalacischer Knochen (232). Im Harn tritt sie auf bei starker Muskelthätigkeit (233), bei verschiedenen krankhaften Zuständen (234), bei Trichinosis (235) und Phosphorvergiftung (236). Spurenweise lässt sie sich im gesunden frischen Blut nachweisen (237). Reichlicher nach electrischem Reiz der Muskeln (238). Sie ist gegenwärtig im leukämischen Blut (239) und im Leichenblut (240). Sie bildet sich bei der Fäulniss des Glycogens (241), bei längerem Stehen des Magensaftes (242), zuweilen bei der Gährung des Dextrins, Rohr-, Trauben- und Milchzuckers in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines neben Gährungsmilchsäure (248), bei der Ernährung des *Penicillium glaucum* mit gewöhnlichem milchsaurem Ammoniak (244). Das im Harn sich vorfindende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Säure behandelt Paramilchsäure (245). R. BOEHM hat eine quantitative Bestimmung der Paramilchsäure angegeben (246).

Darstellung. Ein Theil Fleischextract wird mit 4 Thln. warmem Wasser aufgenommen, dann unter Umrühren langsam 8 Thle. 90 % Alkohol zugesetzt. Nach einigem Stehen wird die Lösung von dem Niederschlag abgegossen, der Rückstand nochmals in zwei Theilen warmem Wasser vertheilt und durch 4—5 Thle. Alkohol gefällt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden durch Destillation vom Alkohol befreit und dann zur Syrupconsistenz eingedampft. Ein jetzt wiederholter Zusatz des drei- bis vierfachen Volumen starken Alkohols bringt eine weitere Ausscheidung hervor. Die davon getrennte Flüssigkeit wird vom Alkohol befreit, mit verdünnter H_2SO_4 stark sauer gemacht und ungefähr 6 mal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Die Destillationsrückstände dieser Aetherauszüge werden mit Wasser verdünnt und mit etwas $PbCO_3$ gekocht, das Filtrat dann mit H_2S entbleit und die schwefelwasserstofffreie Lösung kochend mit $ZnCO_3$ neutralisirt.

Die klare Flüssigkeit wird soweit eingeengt, bis sie beim Erkalten anfängt Krystalle abzuscheiden und dann schnell mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol von 90 % vermischt. Das sich ausscheidende Zinklactat wird von der Flüssigkeit befreit, mit Alkohol gewaschen, noch mehrmals in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder niedergeschlagen, schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt und mit H_2S zerlegt. Die Paramilchsäure bleibt beim Abdampfen zurück (247).

Die Fleischmilchsäure stellt einen farblosen Syrup dar, welcher in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Sie giebt dieselben Reactionen wie die Gährungsmilchsäure und unterscheidet sich von dieser nur durch die optische Activität. Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts, während ihre Salze, ihr Anhydrid und ihr Aethylester dieselbe nach der entgegengesetzten Richtung drehen. Drehungsvermögen $= +3{\cdot}5°$ (248) $-2{\cdot}4°$ (249). In einer trockenen Atmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur, geht die Säure in ihr optisch actives Anhydrid über, wird sie aber auf 135—150° erwärmt, so entsteht das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure.

Salze: Diese sind nach ENGELHARDT leichter löslich in Wasser als die gährungsmilchsauren Salze (250).

Calciumparalactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Calciumlactat vollkommen überein. Aus Wasser krystallisirt es mit 4 Mol. H_2O, aus Weingeist mit 5 Mol. H_2O. Wird das aus Weingeist erhaltene Salz aus Wasser umkrystallisirt, so enthält es wieder 4 Mol. H_2O. WISLICENUS fand stets $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O (257). Löslich in 12·4 Thln. Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser und Alkohol.

Zinkparalactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt in Nadeln, die sich in 17·5 Thln. Wasser bei 14—15° und in 964 Thln. siedendem 98 § Alkohol lösen. Fällt man eine wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol, so erhält man einen Niederschlag desselben mit 3 Mol. Krystallwasser. Krystallisirt man diesen aus Wasser um, so resultirt wieder das Salz mit 2 Mol. Krystallwasser (252).

Siberparalactat, $AgC_3H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (249).

Paralactylsäureäthylester, $C_3H_5O_3 \cdot C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Silberparalactat oder durch Erhitzen der Säure mit Alkohol auf 170°. Der Ester unterscheidet sich von dem Ester der gewöhnlichen Milchsäure nur dadurch, dass er ein negatives Drehungsvermögen besitzt. $[\alpha]_D = -14·190$ (249).

Hydracrylsäure, Aethylenmilchsänre, β-Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3 = CH_2OH-CH_2-COOH$. Wie in der Geschichte der Milchsäure schon hervorgehoben worden, muss der Gedanke an die Existenz zweier Aethylenmilchsäuren abgewiesen werden. ERLENMEYER (253) hat vergeblich versucht nach allen ihm vorliegenden Angaben, die von WISLICENUS beschriebene sogenannte Fleisch-Aethylenmilchsäure darzustellen. Derselbe wie auch KLIMENKO (254) konnten sie in den Mutterlaugen der Paramilchsäure nicht auffinden, ebensowenig gelang jenem ihre Darstellung auf synthetischem Wege; er fand, so oft er auch die Versuche modificirte, stets eine mit der Hydracrylsäure identische Säure. Es lohnt sich nicht der Mühe, die vermeintliche Aethylenmilchsäure zu beschreiben. Sie hat nur noch historisches Interesse, indess sei die auf dieselbe bezügliche Litteratur angegeben (255).

Die Hydracrylsäure wurde gewonnen 1. durch Erwärmen der β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd (256). Dabei treten Acrylsäure, Dihydracrylsäure und Paradipimalsäure als Nebenproducte auf (257). 2. Durch Kochen derselben Säure mit 25 Theilen Wasser (258) und 3. durch Kochen mit Kalkmilch, hier neben Acrylsäure (259). 4. Beim Zerlegen des Einwirkungsproducts von KCN auf Aethylenchlorhydrin und des Aethylencyanhydrins (gewonnen durch Addition HCN zu Aethylenoxyd) durch rauch. HCl neben geringen Mengen Acrylsäure (260). Die Entstehung der Hydracrylsäure durch Digeriren des acrylsauren Natrons mit Natronlauge bei 100° (261) hat sich als unrichtig erwiesen (262).

Darstellung: β-Jodpropionsäure wird in warmer Lösung durch einen geringen Ueberschuss von neutralem Ag_2O zersetzt. Das ausgeschiedene AgJ wird abfiltrirt und das Filtrat mit H_2S entsilbert und nach Trennung vom Ag_2S auf flachen Schalen erwärmt, bis der Gasüberschuss entfernt ist, dann mit Soda genau neutralisirt, und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 95 § Alkohol siedend ausgezogen. Es geht hydracrylsaures Natron in Lösung und krystallisirt beim Erkalten aus; zurück bleiben paradipimalsaures und dihydracrylsaures Natron (257).

Die Hydracrylsäure bildet wie die anderen Milchsäuren einen dicken, sauren Syrup und zerfällt beim Erwärmen für sich oder beim Kochen mit einem Gemische von gleichen Theilen H_2SO_4 und Wasser in Acrylsäure und Wasser (263). Mit HJ erhitzt, bildet sie β-Jodpropionsäure (264). Der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch oder HNO_3 unterworfen, zerfällt die Säure in CO_2 und Oxalsäure (263). Wird sie mit Ag_2O behandelt, so bildet sich ausser den eben angegebenen Producten Glycolsäure (264). Mit schmelzendem Kalihydrat liefert sie Essigsäure und Ameisensäure neben etwas Oxalsäure und wahrscheinlich Glycolsäure (264).

Lässt man die Säure mehrere Tage mit seiner molekularen Menge Brom bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich Paracrylsäure (265). Mit Jod und Alkali behandelt, erzeugt sie die Jodoformreaction nicht. Erhitzt man

Bleihydracrylat, so entwickelt sich Acrylsäure. Natriumhydracrylat auf 250° erhitzt, bildet acrylsaures und paradipimalsaures Natron (266).

Salze. Die Hydracrylate sind meist in Wasser löslich und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Wasseraustritt, indem Salze der Acrylsäure und einiger anderer Säuren entstehen (267).

Natriumhydracrylat. $NaC_3H_5O_3$ krystallisirt meist undeutlich. Schmp. 142—143°. Sehr hygroscopisch. Leicht löslich in heissem 95% Alkohol, in absolutem sehr schwer, und eignet sich gut zur Unterscheidung und Trennung vom acrylsauren Natron. Auf 180—200° erhitzt, giebt es 1 Mol. H_2O ab.

Calciumhydracrylat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in rhombischen Prismen, verliert bei 100° sein Krystallwasser. Schmp. 140—145°.

Calciumdoppelsalz der Acryl- und Hydracrylsäure, $Ca\genfrac{<}{}{0pt}{}{C_3H_3O_2}{C_3H_5O_3} + H_2O$, ist durch Kochen der β-Jodpropionsäure mit Kalkmilch dargestellt worden. In Wasser ist sie leicht löslich, fast gar nicht in starkem Alkohol. Aus einer 50% alkoholischen Lösung scheidet es sich in Nadeln ab, die nach dem Verlust des Krystallwassers bei 110° ohne Veränderung bis auf 140° erhitzt werden können.

Zinkhydracrylat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus nicht zu concentrirten Lösungen in grossen glänzenden Prismen des triklinen Systems, die luftbeständig sind und bei 60° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Wasserfrei schmelzen sie bei 160°. Das wasserhaltige Salz löst sich in 1·19 Thln. Wasser von 15·5°, leicht auch in Alkohol.

Zink-Calciumhydracrylat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$, entsteht durch Vermischen concentrirter Lösungen des Calcium- und Zinksalzes und scheidet sich in Prismen aus. Sie sind in kochendem Wasser nur wenig löslicher als im kalten und bedürfen 11·5 Thle. Wasser von 15° zur Lösung. In Alkohol und Aether unlöslich (268).

Silberhydracrylat, $AgC_3H_5O_3$, bildet feste Prismen und Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Dihydracrylsäure, $C_6H_{10}O_5 = (CH_2 - CH_2COOH)_2O$ (269), ist bis jetzt nur in seinem Natronsalz untersucht worden und entsteht neben Hydracrylsäure und Paradipimalsäure beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd. Siehe Darstellung der Hydracrylsäure. Der Rückstand, welcher vom Alkohol nicht aufgenommen worden ist, wird in wenig Wasser gelöst und mit demselben Volumen absoluten Alkohol gefällt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und mit viel 90% Alkohol ausgekocht. Aus dem erkalteten Auszuge krystallisirt das

Natriumdihydracrylat, $Na_2C_6H_8O_5$, als eine seideglänzende, krystallinische Masse von mikroscopischen Prismen aus, die in 95% Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol von 90% aufgenommen wird. Seine wässrigen Lösungen werden durch $Pb(NO_3)_2$ flockig gefällt; Ueberschuss löst den Niederschlag wieder auf. $BaCl_2$ und $MgSO_4$ bringen keine Trübung hervor. Mit HJ erhitzt liefert das Salz β-Jodpropionsäure (269).

α-Chlormilchsäure, Chloräthylenmilchsäure, $C_3H_4ClO^3 = CH_2OH - CHCl - COOH$, entsteht beim Erhitzen der Glycerinsäure im zugeschmolzenen Rohr mit dem ½ Vol. bei 0° gesättigter Salzsäure (270), dann durch Addition von HClO zu Acrylsäure neben β-Chlormilchsäure auch durch Einwirkung von Wasser auf αβ-Dichlorpropionsäure (271) und durch Einwirkung von rauchender HCl auf Oxyacrylsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (272). Sie ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare, syrupartige Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst. Ihre Lösungen zersetzen sich sehr leicht, daher ist es schwierig Salze darzustellen. Bei der Einwirkung von NH_3 auf den Aethylester entsteht β-Amidomilchsäure. Durch Ag_2O wird die Säure in Glycerinsäure, durch alkoholisches Kali in Oxyacrylsäure übergeführt. Mit concentrirter HCl

bei 100° behandelt, entsteht αβ-Dichlormilchsäure. Schmp. 50°. Nascirender Wasserstoff ($Zn + H_2SO_4$ oder Natriumamalgam) führt sie in Aethylenmilchsäure über.

Salze: α-Zinkchlorolactat, $(C_3H_4BrO_2)_2Zn$. Ist gummiartig, hygroscopisch, in Wasser und Alkohol löslich und zersetzt sich bei 70° (273). Der Aethylester siedet nicht unzersetzt und wird leicht verseift.

α-Brommilchsäure, α-Bromäthylenmilchsäure, $C_3H_5BrO_3 = CH_2OH - CHBr - COOH$ wird erhalten, wenn man 1 Mol. αβ-Dibrompropionsäure in wässriger Lösung mit ½ Mol. Ag_2CO_3 neutralisirt und im Wasserbade erwärmt:

$$CH_2Br - CHBr - COOAg + H_2O = CH_2OH - CHBr + COOH + AgBr.$$

Unkrystallisirbarer Syrup, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Mit Ag_2O und Wasser erwärmt, tauscht die Säure ihr Chlor gegen Hydroxyl aus und geht in Glycerinsäure über (274).

Salze: α-Zinkbromolactat. $(C_3H_4BrO_3)_2Zn$ fällt auf Zusatz von Alkohol zu seiner wässerigen Lösung gallertartig und lässt sich zu einer weissen pulverisirbaren Masse trocknen (274).

α-Amidoaethylenmilchsäure, Serin $CH_2OH - CH(NH_2) - COOH$; (?) bildet sich beim Kochen von Sericin (Seidenleim) mit verdünnter H_2SO_4 (200).

Darstellung: Man kocht eine 7—8% Seidenleimlösung mit ¼ ihres Vol. H_2SO_4 am Rückflusskühler während 24 Stunden. Die Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und während des Abdampfens von Zeit zu Zeit genau neutralisirt mit H_2SO_4. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiessen zunächst Gyps und Tyrosin an, nach weiterem Verdampfen erscheinen die zu Drusen verwachsenen Krystalle des Serins und zuletzt krystallisirt aus der syrupförmigen Mutterlauge Leucin in geringer Menge. Zur Reinigung wird das von der Mutterlauge durch Pressen befreite Serin in der 40 fachen Menge Wasser gelöst, von ungelöst bleibendem Tyrosin abfiltrirt und mit einigen Tropfen Ammoniak und Ammoniumcarbonat vermischt. Der entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat wird entfernt, worauf man zur Krystallisation verdampft.

Es krystallisirt das reine Serin in grossen farblosen Krystallen des monoklinen Systems aus, sie sind fest und spröde, lösen sich bei 10° in 32, bei 20° in 24,2 Thln. Wasser, reichlicher in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Salpetrige Säure führt das Serin in Glycerinsäure über; kochendes Barytwasser spaltet sie nur schwierig unter Entwicklung von NH_3 (202).

Salze (200): Serinkupfer, $Cu(C_3H_6NO_3)_2$, erhält man durch Kochen einer Serinlösung mit Kupferoxydhydrat oder geglühtem Kupfer in dem Glycinkupfer und Alaninkupfer ähnlichen Krystallen.

Serinchlorhydrat, $C_3H_7NO_3 \cdot HCl$, bildet sich beim Lösen von Serin in conc. HCl und Verdunsten der Lösung über Kalk und Schwefelsäure. Concentrisch gruppirte, farblose, glänzende Nadeln, die in Wasser leicht, wenig in Alkohol löslich sind.

Serinnitrat, $C_3H_7NO_3 \cdot HNO_3$, wird durch Fällen des Chlorhydrats mit $AgNO_3$ erhalten, nachdem die Lösung mit H_2S entsilbert worden ist, beim Verdunsten über Kalk und H_2SO_4. Leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

β-Thiomilchsäure, Thiohydracrylsäure, Thioäthylenmilchsäure, $C_3H_6O_2S = HS - CH_2 - CH_2 - COOH$, bildet sich durch Einwirkung von KHS auf β-Jodpropionsäure, indess ist sie am leichtesten rein durch Reduction der β-Dithiodilactylsäure zu erhalten. Sie bildet eine farblose, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch, der aber von jenem der α-Thiosäure verschieden ist, mit welcher sie sonst übereinstimmt, jedoch oxydirt sie sich schon an der Luft weit leichter zu β-Dithiomilchsäure und giebt mit überschüssigen Kupferoxydsalzen einen lichtvioletten Niederschlag, der bald schmutzig grün wird (275).

Salze: Kupferthiohydracrylsäure, $Cu_2(S-CH_2-CH_2-COOH)_2$, entsteht als ein gelber amorpher Niederschlag, wenn ein Kupfersalz nicht im Ueberschuss zur freien Säure zugesetzt wird. Erwärmt man diesen, so wird er weiss und krystallinisch und aus der Lösung krystallysirt β-Dithiodilactylsäure aus. Die Kupferverbindung ist an der Luft ziemlich beständig, in Wasser unlöslich, in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

Quecksilberthiohydracrylsäure, $Hg(S-CH_2-CH_2-COOH)_2$, bildet auch in heissem Wasser schwer lösliche, glänzende Schuppen.

Bismuththiohydracrylsäure, $Bi(S-CH_2-CH_2-COOH)_3$, ist derjenigen der α-Säure ganz ähnlich.

β-Dithiodilactylsäure, $(C_3H_5O_2)_2S_2 = \begin{matrix} S-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ S-CH_2-CH_2-COOH \end{matrix}$, entsteht durch Zusatz von Fe_2Cl_6 zu der rohen, mit Aether dem angesäuerten Product der Einwirkung von KHS auf β-Jodpropionsäure entzogenen Thiohydracrylsäure, so lange als sich vorübergehende Bläuung zeigt. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Dünne, silberglänzende Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit nascirendem Wasserstoff giebt die Säure Thiohydracrylsäure (275). Berend.

Mineralöle, Paraffin und **Ceresin***). Allgemeines und Geschichte. Soweit die Geschichte des Menschengeschlechtes zurückreicht, geschieht gewisser

*) Handbücher, Monographien etc.: H. Hoefer, das Erdöl und seine Verwandten (Bolley's chem. Technologie), Braunschweig bei Vieweg 1888. — B. J. Crew, »a practical Treatise on Petroleum,« London bei Samson Low, Markston, Searle & Rivington 1887. — H. Hoefer, »Ber. über d. Weltausstellung in Philadelphia 1876.« — Schaedler, »Technologie der Fette u. Oele der Fossilien,« Leipzig bei Baumgärtner 1887. — Burgmann, Petroleum u. Erdwachs,« Hartlebens Verlag 1880. — L. Strippelmann, »Die Petroleum-IndustrieOesterreich-Deutschlands,« Leipzig bei Knapp 1878. — Perutz, »Die Industrie der Mineralöle,« Wien bei Gerolds Sohn 1868-1880. — Zincken, »Geolog. Horizonte der fossilen Kohlen,« Leipzig bei Glöckner 1883. — Ott, »Das Petroleum« etc., Zürich 1875. — O. Buchner, »Die Mineralöle,« Weimar bei Voigt 1864. — Chandler, »Rep. on Petroleum,« New-York 1871. — Engler, »Das Erdöl von Baku,« Stuttgart bei Cotta 1886. — Benedikt, »Prüfung d. Fette u. Oele.« — Nöldecke, »Das Vorkommen des Petroleums im nordwestlichen Deutschland.« Celle (Lit. Anstalt) 1881 u. 1883. — H. Gintl, »Galiz. Petroleum,« Wien bei Spielhagen & Schmidt. — Ramsauer, »Petroleum,« Oldenburg bei Schulze. — Uhlig, »Die Entstehung des Erdöles« (Vorträge von Virchow u. Holtzendorff), Berlin bei Habel 1884. — H. Gintl, Vorkommen u. Handelsverh. d. Petr.,« Wien 1878. — Röhrig, »Vork. d. Petroleums,« Hannover bei Weichelt 1882. — Frhr. v. Dürker, »Petroleum u. Asphalt,« Minden bei Bruns 1881. — Graf Kleist, »Petroleum Ind. in Oelheim,« Dresden bei Morchel. — Piedboeuf, »Petroleum Central-Europa's,« Düsseldorf bei Bagel 1883. — Walter u. v. Dunikowski, »Petrol.-Gebiet d. Galiz. West-Karpathen.« — O. Schneider, »Kaukasische Naphta-Produktion,« Dresden 1887. — F. A. Rossmässler, »Photogen u. Schmieröl,« Halle bei Knapp 1884. — St. Goulischambaroff, »Allg. Bibliogr. d. Petr.-Ind.,« St. Petersburg 1883. — Ders., »Naphtafontainen,« St. Petersburg 1879. — Ders., »Naphta-Heizung« etc. 1883, »Gewinnung, Aufbewahrung, Transport der Naphta,« Tiflis 1884. — Ders., »Bedeutung des Petroleums für die Medicin,« Tiflis 1884. — V. Ragosin, »Naphta u. Naphta-Industrie,« St. Petersburg 1884. — Tumsky, »Technol. d. Naphta,« Moskau 1884. — Staezew, »Baku'sche Naphtaproduktion,« Baku 1886 (die letzten sechs in russischer Sprache). — Einzelne Abhandlungen. — 1a) Hoefer, Ber. über d. Weltausstellg. in Phil. 1874, pag. 14. 1b) Peckham, Rep. of Prod. of Petrol. etc. 1885, pag. 12. 1c) Engler und Otten, Dingl. Polyt. Journ. 268. 1d) Charles Marwin, England as a Petrol. Power I, pag. 11. 1e) Journ. of an Emb. to the court of Java 1834, pag. 261. 1f) Lymen, Geol. survey of the oil lands of Japan. Tokio 1877, 1878 I u. II. 1g) Ariost, de oleo montis Zilini etc. 1869. 1h) Höfer, Ber. über die Ausstellung in Phil. 1874. 2) Nawratil, Dingl. Polyt.

Naturprodukte Erwähnung, welche zum Theil als brennbare Gase der Erde entströmen, zum Theil als ölige Flüssigkeiten hervorquellen oder in fester Form

Journ. pag. 246, 328 u. 424. 3) ENGLER, ibid. 260, pag. 433. 4) V. RAGOSIN, »Die Naphta-Industrie« 1884, pag. 124 (russisch). 5) ibid. 115 (Tabelle). 6) G. KRÄMER, Sitz.-Ber. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleisses 1885, pag. 294. 7) ENGLER, DINGL. Polyt. Journ. 250, pag. 316. 8) LE BEL, Compt. rend. 73, pag. 499. 9) ibid. 66, pag. 442, 68, pag. 485. 10) ENGLER, Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleisses 1887, Novemberheft. 11) ST. CLAIRE DEVILLE, Compt. rend. 66, pag. 442; 68, pag. 349. 485, 686; 69, pag. 933. 12) MARKOWNIKOFF u. OGLOBLIN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, pag. 1873. 13) STRACCIATI, ibid. 19, Ref. 249. 14) V. RAGOSIN, a. a. O. 159. 15) ENGLER, a. a. O. 16. 16) Ders., a. a. O. 17) ST. CLAIRE DEVILLE, Compt. rend. 66, pag. 442; 68, pag. 485; 69, pag. 1007. Jahresber. f. Chemie 1869, pag. 1126. 18) MARKOWNIKOFF u. OGLOBLIN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, pag. 1874. 19) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 96, pag. 1452. 20) Ders., Ann. chim. phys. 22, pag. 442 u. Ann. d. Mines (3), 19, pag. 609. 21) ST. CLAIRE DEVILLE, Compt. rend, 66, pag. 442; 68, pag. 485. 22) FEODOROWICZ, siehe bei KRÄMER a. a. O. pag. 291. 23) STROMAYER, Neues Jahrb. d. Mineralogie 1862. pag. 883. 24) PECKHAM, Rep. geol. Californ. Geol. II, pag. 89. 25) DELESSE, De l'Azote et des Mat. de l'Ecorte terrestre 172. 26) CARNEGIE, Iron a Steel 1885. 27) VOHL, DINGL. Journ. 216, pag. 47. 28) KRÄMER, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses 1885, pag. 296. 29) MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN, Ber. d. dentsch. chem. Ges. 16, pag. 1873. 30) PECKHAM, Rep. of the Prod. etc. of Petrol. 54. 31) ENGLER, DINGL. Polyt. Journ. 250, pag. 316. 32) HAGER, DINGL. Polyt. Journ. 183, pag. 165. 33) LIDOW, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1882, pag. 323. 34) MARKOWNIKOFF u. OGLOBLIN, Chem. Centralblatt 1881, pag. 609. 35) TATE, in HIRZEL »Das Steinöl und seine Produkte.« 36) TUNBRIDGE, Journ. Frankl. Inst. 109, pag. 175. 37) MÜLLER u. WARREN DE LA RUE, Journ. f. prakt. Chemie 70, pag. 300. 38) WARREN und STORER, Jahresber. d. Chemie 1868, pag. 322. 39) BUSSENIUS u. EISENSTUCK, Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, pag. 151. 40) EISENSTUCK, ibid. 113, pag. 169. 41) UELSMANN, ibid. 114, pag. 279. 42) PELOUZE u. CAHOURS, Compt. rend. 54, pag. 1241; 56, pag. 505; 57, pag. 62, Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 289; 127, pag. 190; 129, pag. 87. Siehe auch Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 525. 43) SCHORLEMMER., Ann d. Chem. u. Pharm. 127, pag. 311. 44) Ders., ibid. 136, pag. 157; 144, pag. 184. 45) MORGAN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, pag. 304. 46) WARREN, Journ. f. pract. Chem. 97, pag. 50. 47) KURBATOW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, pag. 2028. 48) LEMOINE, Bull. soc. chim. 41, pag. 161; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. 132. 49) BIEL, DINGL. Polyt. Journ. 232, pag. 363. 50) LACHOWITZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 220, pag. 188. 51) KURBATOW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, pag. 1620. 52) JOFFRE, Bull. soc. chim. (2) 19, pag. 547; Jahresber. d. Chem. 1873, pag. 1092. 53) FOUQUÉ, Compt. rend. 67, pag. 1045; Jahresber. d. Chem. 1868, pag. 1026. 54) SADLER, Jahresber. d. Chem. 1876, pag. 1168. 55) REDWOOD, DINGL. Polyt. Journ. 262, pag. 465. 56) BUNSEN und SCHMIDT, THUMSKY, Technologie der Naphta (russisch), pag. 99. 57) RAOULT, Monit. scientif. 1870, pag. 550; WAGN., Jahresber. 1870, pag. 704. 58) A. EMMERLING, Eine Gasausströmung bei Appenrade, pag. 6. 59) ENGLER, Verhandlungen d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleisses 1887. Novemberheft. 60) EISENSTUCK, Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, pag. 169. 61) UELSMANN, ibid. 114, pag. 279. 62) PEBAL, ibid. 115, pag. 32. 63) TUTTSCHEW, Journ. f. pract. Chem. 93, pag. 394. 64) WARREN u. STORER, LIEBIG's Jahresber. d. Chem. 1868, pag. 332. 65) MENDELEJEFF, DINGL. Polyt. Journ. 250, pag. 171. 66) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, pag. 1819. 67) MARKOWNIKOFF, ibid. 16, pag. 1873. 68) LE BEL, Compt. rend. 73, pag. 499; 75, pag. 267. 69) SCHÜTZENBERGER u. JONINE, ibid. 91, pag. 833. 70) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, pag. 1620. 71) Dies., ibid. 13, pag. 2028. 72) LACHOWITZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 220, pag. 188. 73) MARKOWNIKOFF u. OGLOBLIN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, pag. 1876. 74) MARKOWNIKOEF, ibid. 18, Ref. 186. 75) PUTOCHIN, ibid. pag. 186. 76) KONOWALOFF, ibid. pag. 182. 77) MILKOWSKY, ibid. pag. 187. 78) KRÄMER u. BÖTTCHER, ibid. 20, pag. 595. 79) MARKOWNIKOFF u. SPADY, ibid. 20, pag. 1850. 80) KONOWALOFF, ibid. 20, Ref. 570. 81) BLECKRODE, Siehe WAGNER-FISCHER's Chem. Techn. 12. Aufl., pag. 970. 82) PERUTZ, Industrie d. Min.-Oele, pag. 88. 83) REINITZER u. GINTL,

als Erdpech, Asphalt, bituminöse Gesteine oder Kohle sich finden. Alle diese Körper, die, bald spärlich, bald in ungeheuren Quantitäten, über den ganzen Erdball vertheilt, angetroffen werden, sind chemisch ähnliche Körper, nämlich mehr oder minder verunreinigte Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die technisch verwerthbaren Eigenschaften dieser Stoffe wurden vom Menschen

---

KARMARSCH und HEERENS, techn. Wörterbuch, III. Aufl. von KICK u. GINTL VI, pag. 618. 84) BOURGOUGNON, Amer. Chem. 1876, pag. 81 u. 122, siehe auch MUSPRATT's Encyklopädie, III. Aufl. 5, pag. 987. 85) ENGLER, DINGL. Polyt. Journ. 260, pag. 525. 86) ENGLER u. BÖHM, ibid. 262, pag. 486. 87) SADLER, Americ. Chem. Journ. I, pag. 30. 88) PECKHAM, Rep. of the Prod. etc. of Petrol. 55. 89) ZALOZIECKI, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, pag. 318. 90) MÜLLER u. WARREN DE LA RUE, Journ. f. prakt. Chem. 70, pag. 300. 91) PEBAL, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, pag. 19. 92) BUSSENIUS u. EISENSTUCK, ibid. 113, pag. 151. 93) SCHORLEMMER, Chem. News. 1863, VII, pag. 157. 94) ENGLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, pag. 2187. 95) BOCK, Inauguraldissertation Freib. i. B. 1880, sowie spätere Mittheilung, Ber. der deutschen chem. Ges. 18, pag. 2234. 96) ENGLER, »Chem. Industrie 1882, 5, pag. 189. 97) MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN, Ber. der deutsch. chem. Ges. 16, pag. 1875. 98) MARKOWNIKOFF, Annal. d. Chemie und Pharm. 234, pag. 89. 99) LACHOWITZ, Annal. d. Chem. und Pharm. 220, pag. 188. Ber. der deutsch. chem. Ges. 16, pag. 2663. 100) DOROSCHENKO, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, Ref. 662. 101) PAWLOWSKY, ibid. 18, pag. 1916, 102) ENGLER, Verhandlungen d. Vereins zur Bef. des Gewerbfleisses. 1887, Novemberheft. 103) WARREN und STORER, Jahresbericht der Chem. 1868, pag. 322. 104) KRÄMER, a. a. O., pag. 299. 105) MARKOWNIKOFF, a. a. O. pag. 110 u. 114. 106) KRÄMER, Ber. d. deutsch-chem. Ges. 20, pag. 605. 107) HEMILIANI, Jahresber. d. Chem. 1876, pag. 427. 108) GRÄBE u. WÄLTER, Ber. d. deutsch-chem. Ges. 1880, pag. 175. 109) PRUNIER u. DAVID, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 158. 110) PRUNIER, Compt. rend. 88, pag. 386. 111) PRUNIER u. VARENNE, ibid. 90, pag. 1006. 112) DIVERS u. NEKAMA, Ber. d. deutsch-chem. Ges. 19, Ref. pag. 349. 113) PEBAL u. FREUND, Annal. d. Chem. u. Pharm. 115, pag. 21. 114) MARKOWNIKOFF u. OGLOBLIN, Ber. d. deutsch-chem. Ges. 16, pag. 1873. 115) KRÄMER, r. a. O. pag. 297. 116) HELL u. MEDINGER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, pag. 1216; 8, pag. 451. 117) MARKOWNIKOFF, a. a. O. 118) KRÄMER u. BÖTTCHER, Ber. der deutsch-chem. Ges. 20, pag. 598. 119) LE BEL u. MÜNZ, Bull. soc. chim. 17, pag. 156. 120) ENGLER, Chem.-Zeitung 1886, pag. 1238, u. Verhandlgen. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses, 1887, Novemberheft. 121) ENGLER u. BÖHM, DINGL. Polyt. Journ. 262, pag. 472. 122) ZALOZIECKI, ibid. 267, pag. 274. 133) DINGL. Polyt. Journ. 162, pag. 376; WAGNER's Jahresber. 1869, pag. 709. 134) Ztschr. f. Paraff.-Industr. 1885, No. 6; WAGNER's Jahresber. 1885, pag. 1237. 135) Ztschr. f. Paraff.-Ind. 1887, pag. 19; WAGNER's Jahresber. 1886, pag. 1073. 136) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 24, Lfg. 6. 137) DINGL. polyt. Journ. 145, pag. 212; Chem. Centr.-Bl. 1856, pag. 417; Polyt. Centr.-Bl. 1859, pag. 1277; WAGNER's Jahresber. 1859, pag. 685; 1860, pag. 574; 1861, pag. 660; 1868, pag. 797. 138) Ztschr. f. Paraff.-Ind. 1887; pag. 19; WAGNER's Jahresber. 1886, pag. 1073. 139) Ibid. 1885, pag. 1238. 140) IRVINE, E. P. No. 5933 vom 4. April 1884; Chem. Ind. 1885, pag. 352. 141) BEILBY, E. P. No. 13446 i. J. 1885; WAGNER's Jahresber. 1885, pag. 1240. 142) BEILBY, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 312; WAGNER's Jahresber. 1885, pag. 1240; 1886, pag. 1074. 143) HIRZEL, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1876, pag. 390. 144) D. R. P. No. 34, pag. 947, u. No. 36, pag. 372; Chem. Ind. 1886, pag. 280. 145) ZALOZIECKI, Zeitschr. f. ang. Chemie 1888, pag. 261 u. 318. 146) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 16, pag. 1547. 147) PETERSEN, Annal. d. Chem. u. Phys. 118, pag. 83. 148) MERZ, Zeitschr. f. Chem. 1860, pag. 782. 149) SAUERLANDT, Chem.-Ztg. 1885, pag. 78 u. 374. 150) LACH, ibid. 1885, pag. 905. 151) MERZ, Mähr. Gew.-Bl. 1886, No. 12; WAGNER's Jahresber. 1886, pag. 1074. 152) SAUERLANDT, Chem.-Ztg. 1885, pag. 373; WAGNER's Jahresber. 1885, pag. 1242. 153) Derselbe, DINGL. Polyt. Journ. 231, pag. 383. 154) M. ALBRECHT, Zeitschr. f. Paraff.-Ind. 1878, pag. 81. 155) ZALOZIECKI, DINGL. Polyt. Journ. 265, pag. 178. 156) CHEMIN, D. R. P. 27, pag. 316.

bald erkannt, und so hören wir, dass schon Noah seine Arche mit Asphalt verpichte. Mineralöle, von den Egyptern Mum genannt, dienten diesem Volke zum Einbalsamiren der Todten, und nach dem dazu verwertheten Materiale hiessen die conservirten Leichen »Mumien«; beim Bau der Stadt Ninive (2000 v. Chr.), beim Bau von Babylon und des babylonischen Thurmes um dieselbe Zeit wird der aus der Erde gewonnene Asphalt als Mörtel verwendet. Die Oele, entweder für sich oder mit andern Medicamenten vermischt, finden als Arzneimittel gegen alle möglichen Krankheiten und Gebrechen Verwendung und werden als Leuchtöle benützt. Die brennbaren Erdgase dienen als Heiz- und Leuchtstoff und veranlassen einen besonderen, durch viele Jahrhunderte geübten, religiösen Cultus. Aber erst unserem Jahrhundert war es vorbehalten, die Ausbeutung und Verwerthung dieser so schätzbaren Naturprodukte in ungeahnte Bahnen einzulenken, indem dieselben eine hervorragende culturgeschichtliche Bedeutung als Chemikalien, Leuchtstoffe, Heizstoffe, Maschinen-Schmiermittel und Baumaterial gewannen. Bezüglich der Anwendung dieser Körper als Baumaterial muss auf den Artikel Asphalt, als Chemikalien auf den Artikel Theer verwiesen werden; wir haben es hier nur mit den aus Mineralien gewonnenen flüssigen und festen Leuchtstoffen und mit Maschinenschmiermitteln zu thun, und es beschäftigt uns somit nur die Verarbeitung der Erdöle, der bituminösen Gesteine und des Ozokerits.

Die Erdöle liefern:

a) Leichte Essenzen (Petroläther, Benzin, Ligroin, Naphta) etc.	flüssig.
b) Leuchtöle	
c) Schmieröle, Gasöle etc.	
d) Paraffin	fest.
e) Asphalt, Cokes	

Die bituminosen Materialien liefern bei der trockenen Destillation neben brennbaren Gasen, Wasser und kohligem Rückstand einen Theer, aus welchem durch Destillation ähnliche Produkte wie aus dem rohen Erdöl gewonnen werden. Desgleichen liefert der Ozokerit ähnliche Produkte, wenn er destillirt wird; dagegen kann dieser auch bloss chemisch gereinigt und auf Ceresin, eine wachsähnliche Masse, verarbeitet werden.

In dem folgenden Artikel soll getrennt behandelt werden:

A. Die Erdöl-Industrie.
B. Die Industrie der bituminösen Gesteine.
C. Die Ozokerit-Industrie.

A. Die Erdöl-Industrie.

An den verschiedensten Orten der Erde werden, theils nahe an der Oberfläche, theils in grösserer Tiefe, ölige, widerlich riechende, mehr oder minder zähflüssige, brennbare Oele von hellbrauner bis dunkel-schwarz-grüner Farbe gefunden, die als Erdöle, Naphta, Petroleum, Steinöl, Mineralöl bezeichnet und bergmännisch gewonnen werden.

Geschichte. a) Amerikanisches Erdöl. Die Aufdeckung verschütteter Erdschächte in der Nähe der am Ohio im Staate Pennsylvanien gelegenen Stadt Titusville beweist, dass eine bergmännische Ausbeutung der nordamerikanischen Erdöllager schon in einer um mindestens 5 Jahrhunderte zurückliegenden Zeit von jenen, auf einer relativ hohen Culturstufe stehenden Urbewohnern Amerikas betrieben wurde, von deren Intelligenz eine Menge historischer Funde Zeugniss ablegen. Mit dem räthselhaften Verschwinden dieses Volkes verschwinden auch

die letzten Spuren der Erdöl-Industrie in diesem Lande, denn die Indianer, welche jetzt Herren des Landes werden, kennen für jenen werthvollen Naturschatz keine andere Verwendung, als zu Leuchtzwecken bei festlichen Ceremonien und als Heilmittel. Auch die europäischen Einwanderer begnügten sich damit, diese merkwürdige Substanz unter den Namen Petroleum, Steinöl, Naphta oder Seneca-Oel als Medicament in den Handel zu bringen und es wurde beispielsweise zu Anfang dieses Jahrhunderts für 1 Hektoliter ein Preis von rund 1350 Mark erzielt, welcher in Anbetracht des Umstandes, dass man das Oel durch Abschöpfen mit Löffeln von stehenden Gewässern gewann, nicht einmal zu hoch erscheint. Versuche, das Erdöl, wie es die Natur bot, zu Beleuchtungszwecken zu verwenden, scheiterten an der grossen Feuergefährlichkeit des Materials sowie der Lästigkeit seiner Verbrennungsprodukte. — Die Anzeichen für ein reichlicheres Vorkommen von Erdöl in den Staaten Ohio, Pennsylvanien, Kentuky und Virginia häufen sich beträchtlich in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts, ohne doch zu einer technischen Verwerthung desselben Anregung zu geben.

Die ersten Fingerzeige für die Verarbeitung der Rohnaphta bot die längst bekannte, trockene Destillation der Steinkohlen und bituminösen Schiefer und die in den Jahren von 1850—1860 versuchte Gewinnung von Leuchtöl aus dem dabei resultirenden Theer durch fractionirte Destillation, welche am Ende jenes Decenniums 38 Fabriken in den grösseren Hafenstädten der westlichen vereinigten Staaten mit einer Gesammtproduktion von 318000 Hektolitern Leuchtöl beschäftigte. —

Die von Prof. B. Silliman ausgeführte Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des pennsylvanischen Erdöls, sowie der durch fractionirte Destillation und Raffination daraus abgeschiedenen Leuchtöle war die erste grundlegende Arbeit für die Erdöl-Industrie, deren Principien noch heute für die technische Verarbeitung des Rohöls in Anwendung sind. Einer Nutzbarmachung des Silliman'schen Verfahrens im Grossen stand die Schwierigkeit der Erdölgewinnung hindernd im Wege und erst als es dem Bohrmeister Smith am 27. August 1859 auf Anregung von George H. Bissel gelang, die Erdöllager Pennsylvaniens durch Anbohrung in Form artesischer Brunnen mit einer täglichen Produktion von ca. 40 Hektoliter zu erschliessen, konnte von einer Petroleum-Industrie die Rede sein und es ist der 27. August somit als deren Geburtstag zu bezeichnen.

Mit der Construction besonderer, für diese Oele sich eignender Lampen und der Erschliessung reicher Lager von Rohöl sind alsdann die Grundlagen für eine rasche Entwicklung der Erdöl-Industrie gegeben und in der That nimmt dieselbe vom Jahre 1859 an einen beispiellosen Aufschwung.

Die Zahl der niedergetriebenen Petroleumbrunnen, sogen. »*wells*«, wuchs in kürzester Zeit und ebenso nahm auch die tägliche Production der erbohrten Quellen ungeheuer zu: es ergab z. B. der Philipps well auf der Tarfarm eine tägliche Oelausbeute von 4800 Hektoliter = 3000 Fass Rohöl. Keineswegs hielt aber der Consum mit einer so gesteigerten Production zunächst gleichen Schritt, und es erfolgte in den Jahren 1860—1861 ein jäher Absturz der so rasch gestiegenen Industrie. Die nunmehr notirten niedrigen Preise und die verminderte Production lassen jedoch das Geschäft alsbald wieder erblühen und das Jahr 1864 wird als das beste Jahr für die amerikanische Industrie genannt.

b) Russisches Erdöl. Der schon im 6. Jahrhundert v. Chr. in der Gegend von Baku am Kaukasus betriebene Feueranbetungs-Cultus giebt einen Anhalt

dafür, dass auch schon die Naphta zu jener Zeit gekannt war, da diese häufig mit jenen, dem Feuer-Cultus dienenden, brennbaren Gasen zu gleicher Zeit aus dem Boden hervortritt. Der erste zuverlässige Bericht über das Vorkommen (sogar einer Springquelle) und die Verwendungsart der Naphta stammt aus der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts von MARCO POLO, welcher auf einer Reise nach Inner-Asien auch Baku berührte. POLO giebt an, dass die Rohnaphta durch Kameeltransport den benachbarten Districten zugeführt und hier als Leuchtmaterial verwendet werde. Von einer auch nur einigermaassen nennenswerthen Erdöl-Industrie war jedoch, zum Theil bedingt durch die politischen Verhältnisse, bis zu Anfang dieses Jahrhunderts in Baku keine Rede, erst als 1801 Baku an Russland fiel und nun die Oel-Ausbeutung von Seiten der Regierung verpachtet wurde, entwickelte sich dieselbe etwas, jedoch betrug sie in den Jahren von 1836—1860 im Durchschnitt nur 3500 Tonnen jährlich. Die Monopolisirung der Oel-Gewinnung wirkte keineswegs fördernd auf die kaukasische Mineralöl-Industrie, und erst als gegen eine bestimmte Abgabe anderen Unternehmern die Concession zur Ausbeutung gegeben wurde, was zwischen den Jahren 1872—1877 der Fall war, kam ein frischer Zug in die ganze Industrie, die sich zu voller Blüte entfaltete, als 1877 auch noch diese Abgabe aufgehoben wurde. Die nachstehenden Zahlen beweisen den raschen Aufschwung. Die Production in Meter-Centnern betrug:

1863	55000	Meter-Centner
1871	222000	„ „
1877	2420000	„ „
1885	16360000	„ „

Der Preis des Rohöls, welcher 1872 noch mit 7 Mark per 100 Kilo notirt wurde, ging 1877 auf 1·20 Mark zurück und beträgt jetzt 0·40—0·60 Mark.

Die Zahl der bei Balakhani 1885 vorhandenen Naphtaquellen betrug 482, wovon jedoch nur 344 rationell angelegte Bohrquellen sind.

c) Galizisches Erdöl. In Polen fand man schon im Jahre 1721 am Fusse der Karpathen Erdöl und nach H. GINTL haben schon im Jahre 1771 bei Sloboda Rungurska die Bauern den Erdtheer gewonnen und als Wagenschmiere und Heilmittel für Thiere verwendet. Auch sonstige zahlreiche Nachrichten aus dem 18. Jahrhundert beweisen, dass man an vielen Orten Galiziens das Erdöl kannte. 1810 und 1817 wurde bei Boryslav bereits Erdöl durch Destillation gereinigt und sollte als Strassenbeleuchtung in Prag eingeführt werden; 1835 befanden sich am genannten Orte bereits 30 Oelbrunnen, 1840 bei Stanislau 6 Unternehmungen auf Erdöl mit 75 Oelbrunnen-Schächten; die Production betrug 24000 Liter. Doch erst als LUCASIEWICZ die Verarbeitung des Erdöles auf Leuchtöl in die Hand nahm, entwickelte sich um 1854 eine ausgedehntere Industrie, so dass 1858/59 die Ferdinand-Nordbahn bereits die Stationsgebäude mit Petroleum beleuchten konnte. Mit der Entwicklung der amerikanischen Erdöl-Industrie erhielt auch diejenige Galiziens einen kräftigen Impuls und ging rasch in die Höhe.

d) In Deutschland kennt man das Erdöl schon seit Jahrhunderten, bei Tegernsee nachweislich seit 1430. Es wurde hier von den Mönchen gesammelt und als Heilmittel (Quirinusöl) verwendet. Des hannöverschen Erdöles geschieht zuerst von AGRICOLA im Jahre 1546, des Elsässischen Oels zum ersten Mal im Jahre 1498, jedoch als eines schon seit lange bekannten Materials Erwähnung; die Namen Pechelbronn, Oelsberg u. a. deuten auf schon langes Bekanntsein

des Erdtheers in Deutschland. Man beutete das Oel auch aus, doch nur in Gruben und brunnenartigen Schächten und verwendete es zu Schmier- und Heilzwecken. Bei Pechelbronn wurde 1735 bereits ein Tiefbauschacht angelegt, doch nahm auch hier die Erdöl-Industrie erst mit der amerikanischen grösseren Umfang an.

Fundstätten des Erdöls:

I. Amerika. a) Nordamerika. Das bei weitem bedeutendste Petroleumgebiet findet sich bekanntlich in Nordamerika, woselbst es sich zu ungleichen Hälften auf den nördlichen Theil der vereinigten Staaten und auf Kanada vertheilt. Vor allem in Pennsylvanien erstreckt sich in der Richtung von NO—SW, vom Erie-See ausgehend und von hier aus in das Land hinein mehr und mehr in die Tiefe sich senkend, ein zwar schmalliniges, aber gewaltiges Lager von über 3000 Quadratkilom. Ausdehnung, das auch noch in den nächstgelegenen Staaten Virginien, Tennessee, Kentucky, Ohio Fortsetzungen zeigt. Das Oel findet sich hier in Form von linsenförmigen Einlagerungen von Sandstein oder Sand (Oelsand), welche von dem Oel völlig durchtränkt und von einem die Flüssigkeit nicht durchlassenden, der sogen. Chemung-Gruppe angehörenden Thonschiefer umgeben sind. Nur in seltenen Fällen werden mit Petroleum angefüllte grössere Höhlungen oder Spalten angetroffen.

Je näher dem Erie-See, in desto geringerer Tiefe wird das Oel angetroffen, woher es auch kommt, dass im nördlichen Pennsylvanien das Petroleum früher schon bei 25 Meter Tiefe erbohrt wurde. In dem Maasse jedoch, in welchem man diese nördlichen Districte mehr und mehr ausbeutete, war man auch genöthigt, sich weiter südlich zu wenden, dabei aber auch entsprechend tiefer, jetzt bis zu 500—600 Meter zu gehen.

Weit unbedeutender als dieses Vorkommen ist das von Kanada (1a), woselbst zwischen Erie- und Huron-See ein Petroleum-Lager von ca. 30 Quadratkilom. Ausdehnung sich findet, welches von den Engländern ausgebeutet wird.

Auch in Kalifornien (1b) ist ein Erdöllager erschlossen, das, wie man ursprünglich glaubte, den Bedarf westlich des Felsengebirges decken sollte. Diese Hoffnung hat sich jedoch bis heute nicht bestätigt, es ist vielmehr fast ganz San Francisko noch heutigen Tags auf pennsylvanisches Oel angewiesen. Von sonstigen Fundstätten Nordamerikas seien noch diejenigen von New-Schottland, für dessen Ausbeutung sich eine Gesellschaft gebildet hat, sowie die im Gebiete von Nebrasca aufgefundene genannt.

b) Mittel- und Süd-Amerika haben ebenfalls ihr Petroleumvorkommen; so Cuba, Trinidad und Barbados, Mexiko, Venezuela, Peru, Bolivia, Brasilien und Argentinien. Industrielle Bedeutung hat jedoch noch keines derselben erlangt. Neuestens wird ein Lager bei Mendoza (Argentinien) ausgebeutet (1c).

II. Asien. Ein schon lange bekanntes und im Jahre 1765 mit 500 Brunnen und einer Jahres-Production von 90900 *t* Brennöl ausgebeutetes Oelgebiet findet sich bei Rangun am Irawaddy in Burma (1d), bis 1885 betrug die Production nach Capitän HAUNAY ca. (1e) 93000 *t*, jetzt sollen nach Dr. ROBERTSON aus 300 Brunnen nur noch 10000—12000 *t* Oel gewonnen werden.

China liefert aus viel hundert Meter tiefen Bohrlöchern schon nach sehr alten Nachrichten zur Heizung und Beleuchtung dienendes Erdgas nnd Erdöl.

Japan hat nach LYMAN (1f) eine bis in das Jahr 615 zurückreichende Geschichte der Erdöl-Gewinnung. Jetzt wird das Oel der sehr reichlich fliessenden und zahlreichen Quellen in neu errichteten Raffinerieen verarbeitet, doch will trotz eifriger Bemühungen der Regierung die Industrie nicht zu rechtem Gedeihen kommen, obgleich das Oel nach neueren Berichten von vorzüglicher Qualität ist, und, ein seltener Fall, mehrfach in solcher Reinheit zu Tage treten soll, dass es direct als Leuchtöl verwendet werden kann.

III. Europa. Von den vielen, der Vollständigkeit wegen im Nachstehenden genannten Erdölfundstätten Europas hat eigentlich industrielle Bedeutung nur das Quellengebiet russisch Kaukasiens mit seinen über die Krim, durch Rumänien und Galizien bis in die Gegend von Krakau sich erstreckenden Ausläufern gewonnen.

Das schon seit 1430 bekannte Erdöl-Vorkommen bei Tegernsee in Bayern hat bis in neuerer Zeit wiederholt betriebenen Schurfarbeiten keine genügenden Ausbeuten ergeben.

Das von NÖLDEKE u. A. (s. bei »Handbüchern u. Monographien«) beschriebene Erdölgebiet Norddeutschlands hat, nachdem es lange bekannt war, durch die am 13. Februar 1880 bei Hölle (Holstein) und am 21. Juli 1881 bei Oedesse (Oelheim) angebohrten Springquellen für kurze Zeit grosse Hoffnungen erweckt, so dass sich in wenigen Monaten schon 23 Gesellschaften zur Ausbeutung der erhofften Schätze gebildet hatten. Wie bald diese Hoffuungen wieder herabgestimmt wurden, beweist der Umstand, dass schon im Jahre 1883 nur mehr zwei von jenen 23 Gesellschaften bestanden. Erfolgreich wird zur Zeit nur die Erdölgewinnung von der Deutschen Petroleum-Bohrgesellschaft und die Asphaltindustrie bei Limmen und Harenberg betrieben; auch bei Wietze hat man wieder erfolgreich gebohrt.

Bedeutende Petroleum-Fundstätten weist das Elsass auf; besonders sind neuerdings bei Pechelbronn ergiebige Springquellen erbohrt worden. Auch bei Lobsann, Schwabweiler, Ohlungen, Biblisheim ist Erdöl gefunden und theilweise ausgebeutet worden. Die übrigen Fundstätten Deutschlands sind zwar zahlreich, aber insgesammt unbedeutend.

Das von FRANC. ARIOST (1g) entdeckte Petroleumgebiet am Berge Zibino (Modena) in Italien, ebenso wie das von Parma, vom Monte chiaro und Amiano, welch letzteres schon 1802 Oel zur Strassenbeleuchtung Genua's lieferte, hat bei neueren Schürfarbeiten wenig befriedigende Resultate ergeben.

Einen ernsthaft zu nehmenden Rivalen hat das pennsylvanische Erdöl bis jetzt nur in dem als Naphta bezeichneten Oele russisch Kaukasiens gefunden.

Die hier in Frage kommenden Erdöllager gehören zu einem Zuge von, allerdings nur zum kleinsten Theile ausgebeuteten, Petroleumfundstätten, welcher, südöstlich von Krakau beginnend, am Nordrande der Karpathen sich hinzieht, in Oesterreichisch Galizien in sehr bemerkenswerthen Lagern auftritt und in einer, von einer geraden nur wenig abweichenden Linie durch die Bukowina, einen Theil Siebenbürgens, durch die Moldau und Walachei bis in die Nähe des schwarzen Meeres sich verfolgen lässt, auf der Krim bei Kertsch wieder auftritt, auf die die letzten Ausläufer des Kaukasus bildende Halbinsel Taman überspringt und nun, der Richtung des Kaukasus folgend, bis zu der in das Kaspische Meer hineinragenden Halbinsel Apscheron sich weiter erstreckt, ja wie die vom Meeresgrunde aufsteigenden Petroleumdämpfe und Naphta beweisen, selbst noch unter dem Meeresboden eine Strecke weiter läuft. Auf Apscheron sind es bis jetzt die Felder von Balakhani-Sabuntschi, Surakhani und Bibieybat, welche ausgebeutet wurden. Bei weitem die bedeutendste Gewinnung findet auf den beiden, ungefähr gleich bedeutenden und nebeneinander, etwa 10 Kilom. von Baku landeinwärts liegenden und einen Flächenraum von etwa nur 12 Quadratkilom. umfassenden Oelfeldern von Balakhani und Sabuntschi statt.

Die Frage betreffs der Mächtigkeit der Erdöllager des Kaukasusgebietes ist einstweilen noch ungelöst, und sie dürfte in der That schwer zu beantworteu sein. Jedenfalls sind Zahlen wie sie z. B. R. MANKO giebt, der von einer Ausdehnung von 31000—32000 Quadratkilom. spricht, ebenso vorsichtig aufzunehmen als Berechnungen, welche den Naphta-Vorrath als in 4—5 Jahren erschöpft hinstellen, anzuzweifeln sind. Die in Amerika gemachten Erfahrungen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Vertiefung der Bohrlöcher auch hier noch neue Naphtavorräthe wird erschliessen können.

Noch an einigen andern Stellen, so im Gouvernement Samara, in Sibirien etc. hat Russland bemerkenswerthe Petroleumlager.

I. Physikalische Eigenschaften des Erdöles. Die Farbe der Erdöle verschiedener Fundorte ist sehr verschieden: von strohgelb (Persien, Japan) bis bernsteingelb (Indien), dunkelbraun bis schwarz. Die meisten sind dunkelbraun gefärbt und zeigen grüne Fluorescenz.

Die specifischen Gewichte der bis jetzt aufgefundenen Rohöle schwanken in den weiten Grenzen von 0·765 bis 0·970. Die pennsylvanischen sind im Allgemeinen die leichtesten, doch geht auch bei diesen das specifische Gewicht von 0·785 bis auf 0·936 in die Höhe (1). Von den bekannteren Erdölen folgen

alsdann die galizischen, welche zwar in einer Ausnahme das geringe specifische Gewicht von 0·765 (Pasieczna bei Nadworna, Gesellschaft Spolka Solotwinska, Schacht No. 2) aufweisen, durchschnittlich jedoch innerhalb der Grenzen von 0·790 bis 0·902 sich halten (2). Die im Jahre 1885 auf den Oelfeldern bei Baku geförderten Oele zeigten auf dem Gebiet von Balakhani-Sebuntschi 0·850 bis 0·885, auf dem Gebiete von Bibi-Eybat 0·855 bis 0·858 specifisches Gewicht (3), doch findet man auch hier grössere Schwankungen, von 0·7852 bei einem hellen Rohöl von Surakhani (4) bis 0·9405 bei einem dicken, schwarzen Oel (5); ein schweres Oel des Kuban-Distriktes zeigte nach G. Krämer (6) 0·930 spec. Gew. Das bis jetzt gefundene höchste specifische Gewicht zeigt das Erdöl der Terra di Lavoro (7) mit 0·970, sowie die schwerste Sorte des Pechelbronner Erdöls (Elsass), dessen Dichte nach Le Bel (8) ebenfalls bis aut 0·97 steigt. Auch St. Claire-Deville (9) findet bei einem Oele letzteren Ursprungs das hohe spec. Gewicht von 0·968.

Von den deutschen Erdölen zeigt dasjenige von Tegernsee nach G. Krämer das spec. Gew. 0·812, das zur Zeit auf den Feldern von Oelheim gewonnene und vorkommende nach Engler's Erhebungen 0·895 bis 0·915, steigt jedoch in dem Vorkommen bei Wietze (a. a. O.) bis auf 0·940, nach neuesten Messungen sogar auf 0·944. Das elsässische Oel der Springquellen von Pechelbronn schwankt zwischen 0·878 bis 0·907, aus dem dortigen Schachtbetrieb zwischen 0·950 bis 0·960 (bis 0·970).

Betrachten wir das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen, so steigt im Allgemeinen bei Oelen gleicher Fundstätten die Dichte entsprechend dem Siedepunkt. Doch darf auch diese, fast noch allgemein als richtig angenommene Regel nicht mehr in allen Fällen als zutreffend betrachtet werden, seitdem es Mendelejeff gelungen ist, zweifellose Abweichungen davon zu constatiren. Derselbe fand bei einem kaukasischen Oele das specifische Gewicht der Fraktion 56° zu 0·675, der Fraktion 62° aber zu 0·672; ferner der Fraktion 100° zu 0·7609 und der Fraktion 110° zu 0·7539 etc. Auch ein amerikanisches Oel ergab in seiner Fraktion 80° ein spec. Gew. von 0·7347, Fraktion 92° aber 0·7069. Dann fand wieder Steigen statt bis 104° mit 0·7543, alsdann Sinken bis auf 0·7270 bei 115—117° Siedepunkt.

Hieraus ist zu schliessen, dass wir es in einer Erdölssorte nicht bloss mit einem Gemische einfach homologer Kohlenwasserstoff-Reihen zu thun haben, dass vielmehr auch in der chemischen Natur der einzelnen Bestandtheile weitergehende Verschiedenheiten liegen, die auch die physikalischen Eigenschaften in gedachtem Sinne beeinflussen.

Noch viel mehr in die Augen springend sind die Verschiedenheiten, welche gleichsiedende Fraktionen der Erdöle verschiedener Fundstätten in Bezug auf ihr specifisches Gewicht aufweisen. Untersuchungen hierüber liegen in reicher Fülle vor, besonders über die Dichten der Einzelfraktionen bei kaukasischen und amerikanischen Oelen. Immer zeigen dabei die ersteren die grösseren Dichten. Folgende Tabelle enthält einige diesbezügliche Daten nach Engler (10).

Erdöl von Fraktion	140—160°	190—210°	240—260°	290—310°
Tegernsee	0·7465	0·7840	0·8130	0·8370
Pechelbronn (Elsass) . .	0·7550	0·7900	0·8155	0·8320
Oelheim (Hannover) . .	0·7830	0·8155	0·8420	0·8625
Pennsylvanien	0·7550	0·7860	0·8120	0·8325
Baku	0·7820	0·8195	0·8445	0·8640

Nach allen bisher gemachten Beobachtungen sind diese Unterschiede hauptsächlich durch die verschiedenartige Natur der diesen Fraktionen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe bedingt.

Die Ausdehnung durch die Wärme von Erdölen verschiedener Abstammung ist zwar verschieden, doch gilt hier die Regel, dass der Ausdehnungscoëfficient mit zunehmendem specifischem Gewicht des Oeles abnimmt. Sowohl die schon vor langer Zeit durchgeführten Untersuchungen von St. Claire-Deville (11), als auch neuerdings von Markownikoff und Ogloblin (12) und von Bartoli und Stracciati (13) veröffentlichte Versuchsergebnisse bestätigen zwar im Allgemeinen die Richtigkeit dieses Satzes, insbesondere bei Oelen ein und derselben Fundstätte, doch finden nach St. Claire-Deville's Resultaten bei Oelen verschiedener Abstammung immerhin einige bemerkenswerthe Abweichungen statt, wie sich aus folgender nach Ragosine (14) wiedergegebenen Zusammenstellung erkennen lässt:

Erdöl von	specifisches Gewicht	Ausdehnnngs-Coëfficient
Pennsylvanien	0·816	0·000840
Cannada	0·828	0·000843
Schwabweiler (Elsass)	0·829	0·000843
Virginien	0·841	0·000839
Schwabweiler (Elsass)	0·861	0·000858
Walachei	0·862	0·000808
Ost-Galizien	0·870	0·000813
Rongoon	0·875	0·000774
Kaukasien	0·882	0·000817
West-Galizien	0·885	0·000775
Ohio	0·887	0·000748
Benkendorf (Baku)	0·890	0·000784
Oedesse (Hannover)	0·892	0·000772
Pechelbronner Grubenöl	0·892	0·000792
Walachei	0·901	0·000748
Oberg (Hannover)	0·944	0·000662
Wietze (desgl.)	0·955	0·000647

Im Allgemeinen also zwar Abnahme der Ausdehnung mit steigender Dichte, doch nicht ohne Abweichung von dieser Regel (Erdöl von Ost-Galizien und Rongoon etc.) bei einigen Oelen, was wiederum auf die verschiedene chemische Natur der Einzelbestandtheile von Erdölen verschiedener Abstammung hinweisst.

Auch das Lichtbrechungsvermögen der Erdöle steht in Zusammenhang mit ihrer Dichte und ihrem Siedepunkt und zwar derart, dass mit steigendem Siedepunkt und zunehmender Dichte der Fractionen ein und derselben Erdölsorte der Refractionsindex zunimmt, doch gerade wie beim specifischen Gewicht zeigt sich auch hier, dass die Brechungswinkel gleichsiedender Fractionen verschiedener Erdölsorten nicht gleich, sondern diesen letzteren specifisch eigenthümlich und von einander verschieden sind.

Versuche, welche durch Messung der Brechungswinkel einzelner Fractionen von deutschen und ausländischen Erdölen mit einem Abbé'schen Refractometer durchgeführt worden sind (15), haben die folgenden Brechungsindices ergeben (die specifischen Gewichte dieser Fractionen sind aus der Tabelle, pag. 308, zu entnehmen):

Erdöl von	Fraction 140—160°	190—210°	240—260°	290—310°
Tegernsee	1·427	1·437	1·451	1·465
Pechelbronn	1·421	1·440	1·454	1·462
Oelheim	1·435	1·450	1·468	1·480
Pennsylvanien	1·422	1·439	1·454	1·463
Baku	1·436	1·454	1·467	1·475

Specifisches Gewicht und Lichtbrechungsvermögen können sonach als Mittel zur Unterscheidung zwischen Erdölsorten und einzelner ihrer Theile sehr gut benutzt werden. Man darf nur in gleichsiedenden Fractionen, z. B. eines amerikanischen und eines russischen Oeles, specifisches Gewicht oder Licht-Brechungswinkel bestimmen, um einen sicheren Anhaltspunkt für Beurtheilung der Abstammung der Oele zu erlangen.

Auch der Lichteffekt gleichsiedender Fractionen verschiedener Erdölsorten ist verschieden, insbesondere müssen in Folge verschiedener Leichtverbrennlichkeit für Erdöle verschiedener Abstammung Brenner mit verschieden starker Luftzufuhr in Verwendung genommen werden.

II. Die chemische Natur des Erdöles. In Bezug auf die Menge der einzelnen Fractionen aus Erdölen verschiedener Abstammung liegen ebenfalls zahlreiche Untersuchungen vor, doch haben dieselben meist deshalb keinen Werth, weil sie nicht mit ein und demselben Apparat durchgeführt worden sind. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate sind dagegen durchweg unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden (16).

Rohes Erdöl von		Spec. Gewicht bei 17°	Beginn des Siedens. C.°	Bis 130°	130/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/300°	Bis 150° (Essenzen)	150/300° (Brennöl)	Ueber 300° (Rückstände)
Pechelbronn	Cbcm.	0·885	98	6	4	4	4	3·5	3·5	3	4·5	4	3	10	29·5	60·1
(Elsass)	Grm.			4·3	2·8	3	3·2	2·9	2·9	2·4	3·6	3·7	2·6	7·1	24·3	—
Oelheim	Cbcm.	0·899	170	—	—	—	4·75	5·25	6	4	5	5	2	—	32	68
(Hannover)	Grm.			—	—	—	3·2	2·6	4·8	3·4	4·3	4·3	1·8	—	24·4	—
Tegernsee	Cbcm.	0·815	55	16	8	6	5·5	4·5	5·5	5·5	6·5	5·5	4	24	43	33
	Grm.			11·7	6·1	4·8	4·2	3·7	4·3	4·5	5·1	4·7	2·9	17·8	34·4	—
Pennsylvanien I	Cbcm.	0·8175	82	15	6	5	5	5	5·75	4·75	6	4·75	2	21	38·25	40·75
	Grm.			10	4·6	4	4	4·1	4·5	3·8	5	4·0	1·7	14·6	31·1	—
Pennsylvanien II	Cbcm.	0·8010	74	24·5	7	4·5	4·5	6·5	5	4·75	3·25	4	2·5	31·5	35·0	33·5
	Grm.			16·8	4·7	3·2	3·3	4·8	4·3	4·2	3	3·9	2·5	21·5	29·2	—
Galizien	Cbcm.	0·8235	90	16	10·5	10·25	6·5	6·5	7	6·75	6	3·5	0·5	26·5	47	26·5
(Sloboda)	Grm.			11·3	7·6	7·6	5·2	5·3	5·6	5·5	5·6	2·8	0·45	18·9	38·05	—
Baku	Cbcm.	0·8590	91	16	7	6·5	6·5	5	5	5	5·5	3·5	1	23	38	39
(Bibi-Eybat)	Grm.			11	5·7	4·9	5·1	4·1	4·2	4·2	4·7	3·1	0·9	16·7	31·2	—
Baku (Balakhani-	Cbcm.	0·810	105	3·75	4·75	5·5	4·75	5·25	5·0	7	4·75	5·5	1·75	8·5	39·5	52
Sabuntschi)	Grm.			2·7	3·4	4·3	4	4·3	4·1	5·6	4·1	4·6	1·6	6·1	32·6	—

Auch diese Resultate zeigen die grossen Verschiedenheiten der Erdöle verschiedener Fundstätten in Bezug auf die einzelnen Componenten, aus denen sie zusammengesetzt sind.

Die Elemente des Erdöles. Die wesentlichsten Elemente des Erdöles sind Kohlenstoff und Wasserstoff; es enthält jedoch fast immer auch etwas Sauerstoff und mineralische Bestandtheile (Asche), oft etwas Schwefel, selten Stickstoff. Ein reichhaltiges Material über den Gehalt der verschiedenen rohen Erdöle an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verdanken wir ST. CLAIRE-DEVILLE (17), wovon hier einige Analysen folgen.

	C	H	O
Peschelbram (Elsass . .	85·7	12·0	2·3
Schwabweiler (Elsass) .	86·2	13·3	0·5
Odesse (Hannover) . .	80·4	12·8	6·9
Wietze (Hannover) . .	86·2	11·4	2·4
Ost-Galizien	82·2	12·1	5·7
West-Galizien	85·3	12·6	2·1
West-Canada	84·2	13·4	2·3
West-Canada	84·3	13·5	2·0
West-Virginien	83·2	13·2	3·6
West-Virginien	83·6	12·9	3·8
Walachai	83·0	12·2	4·4
Piemont	86·4	12·2	1·5
Zante	82·6	11·8	5·6
Binnek	83·8	12·7	3·5

MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (18) fanden im kaukasischen Erdöl von Benkendorf bei Baku:

	I	II	III
C	86·65	87·01	86·69
H	13·35	13·22	13·18

Der Stickstoff, dessen Anwesenheit im Erdöl von mancher Seite bestritten wird, ist von einer Anzahl namhafter Chemiker in einzelnen Erdölen nachgewiesen worden. So von BOUSSINGAULT (19) im chinesischen und elsässer Erdöl (20); auch ST. CLAIRE-DEVILLE (21) findet im schweren Erdöl von Pechelbronn, FEODOROWICZ (22) im Erdöl von Siary (Galizien) Stickstoffgehalt. Nach einer Analyse von STROMEYER (23) enthält der Bentheimer Asphalt, wohl ohne Zweifel ein Oxydations- und Verdampfungsprodukt von Erdöl, 0·66 % Stickstoff. In californischem Oele fand PECHHAM (24) 1·0855 %, in dem Bergtheer von Trinidad DELESSE (25) 0·26 % Stickstoff, CARNEGIE (26) in den Gasquellen von Pittsburg Krystalle von Ammoniumcarbonat.

Eingehendere Versuche liegen über den Schwefelgehalt der verschiedenen Erdöle vor. VOHL (27) fand bei Untersuchung zahlreicher Petroleumsorten keine frei von Schwefel, und auf Grund seines Befundes spricht er den Satz aus, dass es überhaupt kein Erdöl gebe, welches frei von Schwefel ist. KRÄMER (28) findet im rohen Erdöl des Elsass 0·134—0·138 % (bez. 0·136 %. Ber. d. deutschen chem. Ges. XX, pag. 596), von PEINE (Oelheim) 0·077—0·085 % (bez. 0·081 % Schwefel), MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (29) in einer kaukasischen Erdölsorte nur 0·064 %, während ich in einem im Jahre 1880 aus Bohrloch No. 12 der deutschen Petroleum-Bohr-Gesellschaft zu Oelheim entnommenen Oele 0·123 % Schwefel fand. Auch in californischem Oele hat PECKHAM (30) Schwefel gefunden. Der höchste Schwefelgehalt wurde in dem Erdöl der terra di Lavoro (Italien) mit 1·08 bis 1·30 % von ENGLER (31) nachgewiesen. Endlich sei noch erwähnt, dass HAGER (32) in Petroleumäther erhebliche Mengen von Schwefelkohlenstoff aufgefunden hat. Im

Uebrigen ist die Form, in welcher sich der Schwefel im Erdöl findet, bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt.

Die in verschiedenen rohen Erdölen nachgewiesenen Aschentheile, worunter auch das Gold nicht fehlt, sind von geringerem Interesse. Als grossentheils erst nachträglich hineingelangte Stoffe dürfen sie lediglich als zufällige und accessorische betrachtet werden, die weder für die Frage der Bildungsweise noch auch die der Reinigung eine Bedeutung besitzen. SIDOW (33), MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (34), TATE (35), TURNBRIDGE (36) haben darüber Untersuchungen angestellt.

Die chemische Natur der Betandtheile des Erdöls. Seiner Hauptmasse nach besteht jedes Erdöl aus einer grossen Zahl von Kohlenwasserstoffen verschiedenen specifischen Gewichts und Siedepunktes, verschiedener Zusammensetzung und Konstitution. Schon bei Besprechung des spezifischen Gewichtes, auch der Ausdehnung durch die Wärme und des Lichtbrechungsvermögens ist darauf hingewiesen worden, dass die Verschiedenheiten gleichsiedender Fraktionen von Erdölen verschiedener Fundstätten zum Theil auf innere chemische Unterschiede der korrespondirenden Fraktionen zurückgeführt werden müssen.

Aber auch die Kohlenwasserstoffe ein und desselben Oeles können nicht ohne Weiteres als eine Mischung einfach homologer Kohlenwasserstoff-Reihen betrachtet werden. Schon das von MENDELEJEFF beobachtete, periodische Steigen und Sinken des specifischen Gewichtes der Fraktionen eines und desselben Oeles mit steigendem Siedepunkt spricht gegen eine solche Annahme, abgesehen davon, dass auch schon von einer ganzen Anzahl von Forschern in demselben Rohöle Kohlenwasserstoffe nicht homologer Reihen neben einander nachgewiesen worden sind.

Soweit bis jetzt die Untersuchungen erschöpfend durchgeführt wurden, scheint die in einer Erdölsorte vertretene Kohlenwasserstoff-Reihe auch in keiner anderen zu fehlen, und nur durch ihr relatives Mengenverhältniss ist der typische Unterschied der Erdöle verschiedener Abstammung bedingt.

1. Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}. Als feststehend muss angesehen werden, dass fast durchweg die niedersiedenden Theile der Erdöle der Reihe C_nH_{2n+2} angehören. MÜLLER und WARREN DE LA RUE (37) haben die erste dahingehende Angabe bezüglich des flüssigen Theils des Erdöles von Birmah (Rangoon-Theer), der nach ihnen neben Benzol, Toluol etc. aus Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe besteht, gemacht. WARREN und STORER theilen später die Oele des Birmah-Theers der C_nH_{2n} Reihe zu.

Wenige Jahre darauf wurde das Erdöl von Hannover (Sehude) im LIMPRICHT-schen Laboratorium durch BUSSENIUS und EISENSTUCK (39), ferner durch letzteren allein (40) und durch UELSMANN (41) untersucht. Während EISENSTUCK glaubte, die Kohlenwasserstoffe dieses Erdöls der Reihe C_nH_{2n} zutheilen zu sollen, wies UELSMANN nach, dass die noch vorhandenen EISENSTUCK'schen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} angehörten.

Erst durch die Untersuchungen von PELOUZE und CAHOURS (42) jedoch wurde mit Sicherheit festgestellt, dass wenigstens die amerikanischen Erdöle der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} bestehen. Nachdem sie zuerst nur das Hexan beschrieben hatten, isolierten und beschrieben sie dreizehn zwischen C_4H_{10} und $C_{16}H_{34}$ gelegene Glieder dieser Reihe. Fast gleichzeitig nahm SCHORLEMMER (43) seine eingehenden Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Erdöles auf und stellte die Verbindungen C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16}

und C_8H_{18} aus dem pennsylvanischen Erdöl dar. Später wies derselbe Forscher (44) nach, dass neben den normalen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe auch noch die Isomeren derselben (Isopentan bis Isooctan) im amerikanischen Erdöle vertreten sind. Morgan (45) vermutet sogar die Anwesenheit tertiärer Kohlenwasserstofle dieser Reihe. Warren (46), Beilstein und Kurbatow (47), Lemoine (48), Biel (49) u. A. finden in dem pennsylvanischen Erdöl ebenfalls die gesättigten normalen und theilweise isomeren Methan-Homologen. Aus den Erdölen von Pechelbronn (Elsass) und Oelheim hat neuerdings Engler (50) eine Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen isolirt.

In dem galizischen Erdöl sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (Pentan und Isopentan, Hexan, Heptan, Nonan und Decan) durch Lachowitz (50), in dem centralkaukasischen durch Beilstein und Kurbatow (51), in dem Oele von Buxière la Grue und von Cordesse durch Joffre (52) (C_8H_{18} bis $C_{17}H_{36}$) aufgefunden worden.

Auch zahlreiche Analysen von Petroleumgasen, nach denen Sumpfgas und dessen Homologe immer den Hauptbestandteil darstellen, liegen vor. So von Fouqué (53) über das Gas amerikanischer Quellen, desgleichen von Sadtler (54), welcher in dem Gase vier westpennsylvanischer Quellen neben ganz geringen Mengen Aethylen-Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Sumpfgas, Aethan und Wasserstoff findet, und endlich in neuester Zeit von Carnegie (Pittsburger Gase) (55). Die kaukasischen Naphtagase sind von Bunsen und von Schmidt (56) untersucht. Auch diese Gase bestehen vorwiegend aus Sumpfgas (92·24—97·57 %) und enthalten nur wenig Olefine (0—3·26 bez. 4·26 %). Die Gasquellen von St. Barthélemy ergaben nach Raoult (57) einen Gehalt von 98·81, eine Gasquelle bei Apenrade nach A. Emmerling (58) von 92·38 % Sumpfgas. Die Gasquellen von Pechelbronn (Elsass) nach Engler (59) im Mittel

Sumpfgas	86·8	Vol.-%
Aethylen und Olefine	5·4	„
Kohlensäure	4·0	„
Kohlenoxyd	3·8	„

2. Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}. Schon mit den ersten Untersuchungen über die chemische Natur der in den Erdölen enthaltenen Kohlenwasserstoffe begann auch die noch heute bestehende Controverse darüber, ob jene Kohlenwasserstoffe vorwiegend der Reihe C_nH_{2n+2} oder aber C_nH_{2n} angehören. So will schon Eisenstuck (60) beweisen, dass die Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Hannover (Sehude) der Zusammensetzung C_nH_{2n} entsprechen. Seine Kohlenwasserstoffe sind jedoch im gleichen Laboratorium (Limpricht) später von Uelsmann (61) nochmals untersucht und als gesättigte erkannt worden. Ebenso sprechen Pebal (62) und Futtschew (63) die Kohlenwasserstoffe des galizischen Erdöles, Warren und Storer (64) die Hauptmasse (Decylen, Undecylen, Doudecylen, Tridecylen) des Erdöls von Birmah, Mendelejeff (65), Beilstein und Kurbatow (66), Markownikoff (67) u. A. die Hauptbestandteile des Erdöls von Baku (Balakhani) als Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n} an. Selbst in den leichten pennsylvanischen Oelen findet, wie schon oben bemerkt, Lemoine ca. 3 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe und in den kaukasischen Oelen vermuthet Mendelejeff sogar Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. Höhere Homologe des Acetylens (Naphtylene) nehmen auch Markownikoff und Ogloblin (a. a. O.) darin an.

Ueber die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe ist man theilweise noch im Unklaren. Dass man es bei den meisten Erdölen nur mit geringen Mengen von Homologen des Aethylens zu thun hat, steht schon nach dem Verhalten der Erdöle gegen Brom ausser Zweifel. Die von LE BEL (68) in elsässischem Erdöl nachgewiesenen Amylene und Hexylene sind offenbar nur als Produkte trockner Destillation jenes Pechelbronner schweren Oeles zu betrachten, also in dem Rohöl nicht schon fertig gebildet anzunehmen, welcher Ansicht Herr LE BEL, wie uns nach mündlicher Rücksprache bekannt, auch selbst ist.

BEILSTEIN und KURBATOW (a. a. O.), auch SCHÜTZENBURGER und JONINE (69) beweisen, dass gewisse kaukasische Erdöle (Baku) die Hydrüre des Benzols und seiner Homologen zu bedeutenden Theilen enthalten, und dass diese Hydrüre in kaum einem Petroleum fehlen, wird wiederum von BEILSTEIN und KURBATOW durch Nachweis derselben im centralkaukasischen (70) (Tiflis) und im pennsylvanischen Oele (71) wahrscheinlich gemacht. Auch im galizischen vermutet LACHOWICZ (72) diese Kohlenwasserstoffe. Jedenfalls aber enthalten die Baku-Oele am meisten, die amerikanischen am wenigsten davon, während nach LACHOWICZ die galizischen in der Mitte stehen.

MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (72) nahmen als Hauptbestandtheile der Leuchtölfraction des Erdöls von Baku nicht die Hydrüre der aromatischen Reihe, sondern Kohlenwasserstoffe einer neuen Reihe, C_nH_{2n}, an, die sie mit Naphtenen bezeichneten und die sich von den eigentlichen Aethylenen dadurch unterscheiden, dass sie Brom nicht addiren, von den Hexahydrüren des Benzols, Toluols etc. aber dadurch, dass sie mit Salpetersäure keine Nitroverbindungen der aromatischen Reihe bilden. Sie isolirten aus dem Erdöl von Balakhani Octonaphten (C_8H_{16}), Nononaphten (C_9H_{18}), ferner $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{14}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, auch wurde sowohl das Octonaphten durch MARKOWNIKOFF selbst (74), also auch ein Isooctonaphten durch PUTOCHIN (75), das Nononaphten durch KONOWALOFF (76) und ein Heptanaphten durch MILKOWSKY (77) in dem Erdöl von Bibi-Eybat bei Baku aufgefunden. Nach der Mittheilung KONOWALOFF's, der in seinem Nononaphten nach GUSTAVSONS Reaktion immer noch die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe nachweisen konnte, scheinen hier ganz reine Substanzen noch nicht vorzuliegen. KRÄMER und BÖTTCHER (78) kommen auf Grund zahlreicher Analysen des indifferenten Theiles der Eröle von Tegernsee, Pechelbronn und Oelheim zu der Ansicht, dass auch in diesen Oelen die Naphtene vertreten sind, und zwar am meisten in dem indifferenten Theil des stark verharzten, schweren Erdöles von Oelheim, während die relativ leichteren Erdöle von Tegernsee und Pechelbronn nur wenig davon enthalten. Aus der Analyse einer bei 155—160° siedenden Fraktion von Baku-Erdöl ziehen dieselben Chemiker den Schluss, dass dieses Oel vorwiegend aus Naphtenen bestehen müsse. Durch eine gemeinschaftlich mit SPADY (79) durchgeführte Arbeit kommt in neuester Zeit auch MARKOWNIKOFF zu der Ansicht, dass die Naphtene identisch sind mit den Hexahydrüren des Benzols, und auch KONOWALOFF (80) weist die Identität des Nononaphtens aus Erdöl mit Hexahydropseudocumol nach.

Die festen Paraffine sind in allen Erdölsorten, allerdings in sehr wechselnden Mengen, nachgewiesen worden. BLECKRODE (81) fand in dem Erdöl von Java bis zu 40% und auch PERUTZ (82) giebt für das Erdöl von Tajakeiana (Ostindien) 40% an. FR. REINITZER und GINTL (83) führen folgende Paraffingehalte in % auf; in Erdöl von:

Cannada	Rangoon	Roth. Meer	Ost-Galizien (Boryslav)	Bukowina	Rumänien	Baku
3·0	6·07	5·2	11·4	12·4	2·23	5 %

Nordamerikanisches Erdöl enthält in seinem Destillationsrückstande nach BOURGOUGNON (84) 2·5 % Paraffin, dasjenige von Baku nach REDWOOD und ENGLER (85) höchstens 0·25 %, das von Tscheleken (Kasp. Meer) dagegen bis zu 6 %.

Die bis jetzt vorliegenden Angaben über Paraffingehalt der Erdöle besitzen wegen der bei der Bestimmung angewendeten sehr verschiedenartigen Methoden nicht einmal einen relativen Werth, weil je nach Gehalt der Oele an dicken, schwerflüchtigen Oelen die Möglichkeit der Ausscheidung des Paraffins ungemein verschieden ist. Je mehr dicke, schwere Oele vorhanden sind, desto mehr Paraffin wird gelöst erhalten und entgeht so der Wägung. Nach den Untersuchungen von ENGLER und BÖHM (86) hat es den Anschein, dass das Paraffin in den rohen Erdölen meist in nicht krystallinischer Modification vorkommt und erst bei Destillation der Oele krystallinisch wird, also in einer Form ähnlich wie das Erdwachs. Doch ist auch schon vielfach krystallisirtes Paraffin in rohen Erdölen nachgewiesen worden, wie Mittheilungen SADLER's (87) und PECKHAMS (88) ergeben. ZALOZIECKI nimmt im rohen Erdöl, ebenso wie in Erdwachs neben schon fertigem, krystallisirtem Normal- (Pyro-) Paraffin Protoparaffin an, welches zwar selbst in geringem Grade krystallinisch ist, doch erst durch Destillation in normales, krystallisirtes Pyro-Paraffin übergeht, eine Auffassung, welche mit der oben erwähnten von ENGLER und BÖHM nahe übereinkommt. Inwieweit die fernere Annahme ZALOZIECKI's richtig ist, dass das im Erdöl enthaltene Protoparaffin vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Iso-Reihe, das Pyroparaffin aber aus solchen der normalen Reihe besteht, und dass ersteres unter Abspaltung von leichteren Olefinen in Normal-Paraffin durch Destillation übergeht, müssen weitere Versuche lehren. Das Vaselin, eine aus allen Erdölen gewinnbare Substanz, wurde von ENGLER und BÖHM (86) in einen festen und flüssigen Theil, beide von ungefährer gleicher chemischer Zusammensetzung (C_nH_{2n+2}) zerlegt und muss als eine Mischung von im Wesentlichen »Protoparaffin« und Mineralöl aufgefasst werden. Dass auch die festen Paraffine aus Mischungen von Kohlenwasserstoffen der gesättigten Reihe bestehen, darf als bekannt vorausgesetzt werden.

3. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Schon vor Jahren haben HUGO MÜLLER und WARREN DE LA RUE (90) aus dem Erdöl von Birmah durch Behandlung mit Salpetersäure Nitrobenzol, Dinitrotoluol und Trinitroxylol, durch Behandlung mit Schwefelsäure Cumolschwefelsäure dargestellt, sie nehmen deshalb Benzol, Toluol, Xylol und Cumol als Bestandtheile genannten Erdöles an.

Bald darauf kam PEBAL (91) auf Grund von Untersuchungen FREUND's zu demselben Resultat bezüglich des galizischen Erdöles. Aus dem hannoverschen Erdöl isolirten BUSSENIUS und EISENSTUCK (92) Trinitroxylol (»Trinitropetrol«), und wahrscheinlich hatten sie auch schon das Trinitrocumol in Händen.

In dem pennsylvanischen Oele weist SCHORLEMMER (93) Benzol, Toluol und Xylol ebenfalls in Form von Nitroverbindungen nach. Der Nachweis der Anwesenheit erheblicher Mengen Cumol (Mesitylen und Pseudocumol) in pennsylvanischem Erdöl gelang ENGLER (94) durch Darstellung der Bromverbindung, und in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit BOCK (95) that derselbe die Anwesenheit der beiden Cumole auch in den Erdölen des Elsass (Schwabweiler), von Galizien, Baku und Italien (terra di Lavoro), sowie etwas später von Hannover (96),

sowohl als Brom- als auch als Nitroverbindung dar. Später gelang der Nachweis des Pseudocumols im Erdöl von Baku auch MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (97), welch letztere gleichzeitig noch Durol, Isodurol u. a. Isomere des Cymols, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol u. a. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{11}H_{16}$ darin auffanden. MARKOWNIKOFF (98) fand dann ausser den schon angeführten Kohlenwasserstoffen auch noch Benzol, Toluol, Isoxylol, Mesitylen, Diäthylbenzol und dessen Isomere, sowie eine Anzahl Kohlenwasserstoffe von ihm unbekannter Struktur ($C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{13}H_{14}$), nachdem es vorher schon LACHOWICZ (99) gelungen war, die meisten der genannten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (Benzol, wovon Fraktion 100° ca. $^1/_7$ enthält, ferner Toluol, Isoxylol, Mesitylen u. a.) im galizischen Erdöl nachzuweisen. Die letztaufgeführten Kohlenwasserstoffe enthält nach DOROSCHENKO (100) auch das Erdöl von Bibi-Eybat bei Baku, und Paraxylol endlich wurde von PAWLOWSKY (101) (die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt nach ihm etwa 2% des Rohöles, hauptsächlich Benzol und Paraxylol) zuerst im westgalizischen Erdöl (Kleczany) aufgefunden. Neuerdings gelang der Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe auch im Erdöl von Pechelbronn und Tegernsee (102).

Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe sind ebenfalls schon mehrfach im Erdöl aufgefunden worden. Naphtalin z. B. wurde im Erdöl von Birmah schon von WARREN und STORER (103) nachgewiesen, und in neuerer Zeit fand es KRÄMER (104) in deutschem Erdöl auf. Andere Naphtalin-Abkömmlinge werden von letzterem als Bestandttheil der Erdöle vermuthet, und derselbe leitet die Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes der Erdölsorten verschiedener Fundstätten, insbesondere ihre oft sehr grosse Schwere, nicht sowohl von der Beimischung des Benzols und seiner Homologen, als insbesondere von ihrem Gehalt an Naphtalin und anderen wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen ab, eine Auffassung, die in dem hohen spezifischen Gewicht der letzteren ihre Begründung erfährt. Auch MARKOWNIKOFF (105) vermuthet im kaukasischen Erdöl schon ein Homologes des Naphtalins ($C_{13}H_{14}$, Propyl- oder Pseudopropylnaphtalin?) aufgefunden zu haben. Jedenfalls hat er schon eine Reihe wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe isolirt, von denen jedoch noch nicht feststeht, ob sie einer bekannten oder einer neuen Reihe angehören. KRÄMER (106) hält sie für Kondensationsprodukte der Naphtene.

Das »Petrocen« welches HEMILIANI (107) aus den Rückständen des amerikanischen Erdöles hergestellt hat, ist nach GRAEBE und WALTER (108) identisch mit Picen, während PRUNIER und DAVID (109) in dem bei der Destillation von Petroleumrückständen erhaltenen »Petrocen« und »Carbopetrocen« Anthracen, Chrysen, Pyren, Phenanthren, Chrysogen, Reten, Benzerythren etc. fanden. Allem Anschein nach bilden sich je nach der Destillationsweise verschiedenartige dieser hochsiedenden Kohlenwasterstoffe. Jedenfalls ist es höchst unwahrscheinlich, dass die genannten Kohlenwasserstoffe in dem rohen Erdöle in nennenswerther Menge enthalten sind; vielmehr muss angenommen werden, dass sie sich bei der mit Dissociationen verbundenen, trocknen Destillation der Rückstände erst bilden. Dasselbe dürfte bezüglich des Kohlenwasserstoffes $(C_6H_2)_n$ von PRUNIER (110), sowie der Verbindung $C_{14}H_2$ von PRUNIER und VARENNE (111) und wahrscheinlich auch (C_4H_3) von DIVERS und NAKAMA (112) der Fall sein.

4. Phenol-Körper sind zuerst von PEBAL und FREUND (113) als Bestandtheil des galizischen Erdöles erkannt worden; in neuerer Zeit führen auch MARKOWNIKOFF und OGLOBLIN (114) dieselben als einen in geringer Menge vorhandenen Bestand-

theil des kaukasischen Erdöles auf. Isolierung einzelner Phenolkörper hat noch nicht stattgefunden.

5. Organische Säuren. Krämer (115) hat die relativen Mengen der in den Erdölen von Tegernsee, Elsass und Hannover enthaltenen Säure festgestellt. Ueber die chemische Natur derselben ist nur sehr wenig bekannt. Nach Hell und Medinger (116) enthält das Wallachische Erdöl eine Säure von der wahrscheinlichen Formel $C_{11}H_{20}O_2$ oder $C_{11}H_{22}O_2$; sie gehört jedoch nicht der normalen Oelsäure-Reihe an. Auch Markownikoff (117) findet zwei entsprechende Säuren: die Undeka- und Dodekanaphtensäure, ($C_{10}H_{19}CO_2H$ und $C_{11}H_{21}CO_2H$), Krämer (118) zwei Säuren: $C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$. Letzterer hält diese sämmtlichen Petroleumsäuren für Carbonsäuren der Naphtene.

Ueber die harzartigen bezw. asphaltartigen Stoffe, welche ohne Zweifel Produkte der oxydirenden Wirkung der Luft auf das Erdöl sind, herrscht noch fast völliges Dunkel. Wir wissen nur, dass ihre Menge in einzelnen Erdölen sehr verschieden ist. Auch haben Le Bel und Münz (119) eine Analyse des »Asphaltens« des Pechelbronner Erdöles ausgefürt ($C = 88{\cdot}2$, $H = 8{\cdot}8$, also viel O).

Betrachtet man rückblickend die chemische Zusammensetzung der Erdöle, so bestehen die letzteren wohl insgesammt aus wechselnden Mischungen von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}, die zweifellos die Hauptmenge der niedriger siedenden Fraktionen, also insbesondere der Benzine, Petroleumäther, Leuchtöle etc. ausmachen, ferner Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, von welchen sowohl die eingentlichen Aethylen-Kohlenwasserstoffe als auch die Wreden'schen Hydrüre des Benzols und seiner Homologen (»Naphtene«) zwar in allen Erdölen, doch nur ausnahmsweise in grösserer Menge (Baku Oele) vorhanden sind.

Des Weiteren enthalten sämmtliche Erdöle wechselnde Mengen sogenanntes »Paraffin«, welches zumeist jedoch mit dem durch Destillation gewonnenen nicht identisch ist, vielmehr eine erdwachsartige Substanz darstellt. Auch normale aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sind bis jetzt in sämmtlichen untersuchten Oelen aufgefunden worden, und ähnlich verbreitet dürften das Naphtalin und seine Abkömmlinge, sowie die wasserstoffarmen Kondensationsprodukte der Naphtene sein. Phenole und organische Säuren sind zwar zweifellos immer vorhanden, doch bedürfen diese noch eingehenderer Untersuchung.

Unter den Säuren sind aller Wahrscheinlichkeit nach Isomere der Oelsäuren (Carbonsäure der Naphthene), auch Fettsäuren vertreten. Ebenso wie die Menge dieser Säuren wechselt auch der Gehalt der Erdöle an asphaltartigen Substanzen, welche mit den Säuren nicht als ursprüngliche Bestandtheile des Erdöles, sondern als Oxydationsprodukte durch Luft aufzufassen sind. Endlich enthalten sämmtliche Erdöle geringe Mengen von Schwefel in meist noch nicht näher festgestellter chemischer Verbindung (Thiophen) und einige auch Stickstoff.

Chemisch-technische Prüfung des rohen Erdöles. Es handelt sich hierbei in erster Linie um Ermittelung des Gehaltes an leichten, unter 150° siedenden Essenzen, an Leuchtöl (Fraction 150—300°), an Schmierölen, Paraffin etc. Man destillirt in einem Apparat von bestimmter Form und Grösse 100 Cbcm. des Oeles ab, verdichtet die übergehenden Dämpfe und bestimmt Volumen und Gewicht der einzelnen Fractionen, wobei man entweder von 50 zu 50 oder von 25 zu 25 Cbcm. auffängt. Zum Vergleich verschiedener Rohöle muss immer der gleiche Apparat in Anwendung gebracht werden, da solche von verschiedener Form und Grösse bei ein und demselben Oel zu ganz verschiedenen Resultaten führen. Ein Apparat sammt Destillationsmethode ist von Engler (120) genau beschrieben und empfohlen worden. Die mit verschiedenen Oelen erhaltenen Resultate sind weiter oben (pag. 310) zusammengestellt. Pennsylvanische Oele

enthalten bis zu 20 und mehr (30) Vol. % leichte Essenzen (Petroleumäther, Ligroin, Benzin, Putzöl etc.), die Bakuöle 6—8, ausnahmsweise bis 23 %. Ebenso variirt der Leuchtölgehalt; er beträgt bei pennsylvanischen Oelen 60—75 %, bei Bakuölen nur ca. 30 %.

Zur Prüfung des Rückstandes, welcher nach Abdestilliren der leichten Essenzen und des Leuchtöles hinterbleibt, müssen Mengen von 1—2 Liter zur Verfügung stehen. Dieselben werden in kupferner Blase mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt, die Destillate fractioniert aufgefangen, bezw. die Dämpfe durch Separationskühlung (siehe a. a. O.) in Theile von verschiedener Viscosität getrennt. Sind die Oele paraffinhaltig, so verbindet man damit eine Paraffinbestimmung, indem man entweder das Gesammtdestillat, welches die Rückstände liefern, durch Eis kühlt und das Paraffin abfiltrirt bezw. abfängt und wiegt, oder indem man nach anderen bekannten Methoden das Paraffin ausfällt [Engler und Böhm (121), Zaloziecki (122)].

Um den Lichteffect zu ermitteln, muss die Leuchtölfraction (150—300°, event. je nach der Beschaffenheit der höheren Fractionen, wie z. B. dem Baku-Oel, auch nur 150 — 275°) in Mengen von ca. 1 Liter hergestellt und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge chemisch gereinigt werden. Mittelst eines Photometers und unter Anwendung verschiedener Brennersysteme bestimmt man dann in gewöhnlicher Weise Lichtstärke und Oelverbrauch.

Die Gewinnung des Rohöls.

Das durch die industriellen Verhältnisse Amerikas gebotene Bestreben, möglichst rasch, billig und erfolgreich zu arbeiten, hat hier in der Heimath der Erdölindustrie ein durch tausendfältige Erfahrungen verbessertes Bohrverfahren geschaffen, welches in seinen Grundprincipien auch in den später erschlossenen Oeldistricten russisch Kaukasiens und Deutschlands Eingang gefunden hat. Wichtig ist vor allem der Umstand, dass das Bohrverfahren in ganz Nordamerika im Wesentlichen völlig gleich ist, denn es ermöglicht eine massenweise und somit billige Herstellung aller erforderlichen Apparate. Die Arbeit selbst zerfällt in das Bohren, das Verröhren und das Pumpen.

Soll auf einem bestimmten Platze ein Bohrloch getrieben werden, so wird über demselben zunächst aus Brettern ein Bohrthurm zusammengeschlagen, welcher eine gerade abgestumpfte, quadratische Pyramide von 5·5 Meter Basisseitenlänge und ca. 19 Meter Höhe darstellt; die obere Abstumpfung hat eine Seitenlänge von 1 Meter. In den erdölreicheren Gegenden überblickt man häufig ganze Wälder solcher, oft nicht weiter als 60 — 100 Meter von einander abstehender Thürme. So berichtet Höfer, dass bei Triumph hill auf einer Fläche von kaum 2·6 Quadrat-Kilometern über 150 Wells getrieben sind.

Das Bohren selbst geschieht in Amerika ausschliesslich mit Seilbohrer. Die Bohrwerkzeuge mit einem Gesammtgewicht von ca. 800 Kilo hängen an einem über Rollen auf der Höhe des Bohrthurmes laufenden Hanfseile von 45 Millim. Durchmesser und werden mittelst Dampfmaschine in regelmässigen Zwischräumen gehoben, dann fallen gelassen, wobei sie durch ihr Eigengewicht in das Gestein eindringen, und dann wird durch Torsion des Seiles der Bohrer selbst im Loche gedreht. — Im Kaukasus wendet man meistens nicht Seilbohrer, sondern Stangenbohrer an, d. h. die Bohrwerkzeuge sitzen an eisernen, mit einander verschraubbaren Bohrstangen.

Der über der Sohle des Bohrloches sich ansammelnde Bohrschlamm und Sand wird von Zeit zu Zeit mittelst eines Schöpfers, des sogenannten Schmandlöffels, bei Baku »Schalonke« genannt, herausgehoben. Es sind dies lange Blechcylinder bis zu 220 Liter Inhalt, welche am Boden ein beim Aufstossen auf die Bohrlochsohle sich öffnendes Ventil haben, durch welches sich der Apparat alsdann mit Bohrschlamm füllt. Beim Heben des Löffels schliesst sich das Ventil und hindert den Ausfluss des Schlammes.

Da beim Erbohren von Erdölquellen immer Sandschichten zu durchteufen sind, so bleibt das Bohrloch nicht stehen, sondern fällt von den Wänden her immer wieder zu. Um das zu verhindern, lässt man in das getriebene Bohrloch Eisenblechröhren ein, an welche jeweils vor völligem Versinken in das Loch oben immer neue Rohrstücke angenietet werden; die Röhren sinken durch ihr Eigengewicht in dem Maasse nach, als das Bohrloch sich vertieft.

Das Zutagefördern des erbohrten Oeles geschieht, wo dasselbe nicht freiwillig austritt, durch in das vorrohrte Bohrloch eingesetzte Pumpen oder aber im Kaukasus häufig durch die schon oben erwähnte Schalonke. Häufig tritt jedoch das Oel, sobald es erbohrt ist, ohne weiteres

Zuthun heraus, was sich so erklärt, dass es in nicht ganz gefüllten Erdhölungen eingeschlossen ist. Ueber dem Flüssigkeitsniveau sammeln sich nun Gase an, welche stark auf das Oel drücken. Beim Anbohren einer solchen Höhlung unter dem Oelniveau wird das letztere mit mehr oder minder grosser Heftigkeit im Bohrloche aufgetrieben und tritt als Fontaine zu Tage. Von der Gewalt, mit der dies häufig geschieht, kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man hört, dass in der Gegend von Baku Springquellen erbohrt wurden, welche einen Erdölstrahl von bis zu 90 Meter Höhe auswarfen, nachdem zuvor ¾ Stunden lang trockener Sand, Schlamm und Steine von 25 Kgrm. Gewicht bis zu Höhen von 120 Meter, in einem andern Fall gar bis zu 250 Meter Höhe geschleudert wurden. Dabei werden häufig in kürzester Frist so bedeutende Oelmengen herausgedrückt (in einem Falle 80000 Meter-Centner täglich), dass es nicht gelingt, das Rohmaterial aufzusammeln, obgleich man, durch derartige Erfahrungen gewitzigt, da, wo die Anzeichen für eine Springquelle vorhanden sind, die Bohrlöcher in weitem Umkreise mit Erdwällen umgiebt und so primitive Bassins hat, in welchen das Oel sich ansammeln kann.

Wo es irgend angängig ist, verschliesst man das oberste Rohrstück einer Springquelle mittelst einer eisernen Kappe und ist dann im Stande, das Oel je nach Bedarf heraustreten zu lassen, meistens ist aber das Aufsetzen solcher Kappen erst möglich, wenn der erste heftigste Oelausbruch vorüber ist, was zuweilen nur wenige Tage, bisweilen aber auch Wochen dauert. Hat der freiwillige Oelaustritt einer erbohrten Quelle aufgehört, so kann man gewöhnlich durch Pumpen ungefähr noch das gleiche Quantum des schon hervorgequollenen Oeles gewinnen.

Der Transport des gewonnenen Rohöls findet in Amerika, wo die Raffination nie an Ort und Stelle geschieht, durch weitverzweigte Röhrenleitungen von 5—7·6 Centim. lichter Weite, sogen. pipe-lines statt. Die frei auf der Erde liegenden Röhrenstränge, welche schon im Jahre 1876 eine Gesamtmlänge von 3350 Kilom. hatten, gehörten 36 Gesellschaften; diese übernehmen durch ihre Beamten am Bohrloch das zuvor in eisernen Reservoirs (Tanks), von ca. 800 bis 3200 Hectol. Capacität, gemessene Oel, lassen es in die Reservoirs der an den Knotenpunkten der Bohrleitung gelegenen Pumpstationen laufen und pumpen es von hier aus in Reservoirs, welche an den Bahnstationen liegen und einen Fassungsraum bis zu 32000 Hectol. haben. Da in diese Tanks das Oel der verschiedensten Brunnen zusammenfliesst, so geht in die Raffinerien nunmehr ein ziemlich constant zusammengesetztes Durchschnittsöl ab. — Der ferner noch nöthige Bahntransport erfolgt, indem man das Oel aus den hochstehenden Tanks in die Transportwagen, sogen. Tank-Cars von 135 Hectol. Fassungsraum laufen lässt und in diesen an die, in Nordamerika stets an Bahnstationen liegenden, Raffinerien verschickt.

Bei Balakhani pumpt man die Naphta in gewaltige bis 250·000 Meter-Centner fassende Reservoirs, aus welchen sie durch den pipe-lines ganz ähnliche, aber 12—15 Centim. im lichten messende Röhrenleitungen den Raffinerien direct mittelst Pumpen zugeführt wird. Eine solche Leitung befördert in 24 Stunden 26000 M.-C. Naphta von Balakhani nach Baku. Soll Rohnaphta weiter als Baku befördert werden, so geschieht dies in Cisternenwagen und Cisternenschiffen, abgesehen von ganz nebensächlich betriebenem Kamel- oder Fuhrwerkstransport.

Destillation und Raffination des Rohöles.

Das rohe, der Erde entquellende Mineralöl wird nur in höchst seltenen Fällen in solcher Reinheit gewonnen, dass eine direkte Verwendung desselben angängig wäre. Es ist zunächst meist mit Sand, Bohrschlamm und Wasser gemischt, welche Verunreinigungen jedoch schon beim Absitzen in den Sammelreservoirs entfernt werden. Das nun zurückbleibende Oel ist, wie wir schon aus der allgemeinen Einleitung wissen, ein Gemisch einer ganzen Reihe homologer, isomerer oder entfernter verwandter, durch schwefel- oder sauerstoffhaltige Körper verunreinigtes und durch asphaltartige Beimischungen tief dunkel gefärbter Kohlenwasserstoffe. Dieses Kohlenwasserstoffgemisch wird durch Destillation im Grossen und Ganzen in 4 Hauptfractionen: Naphta (leichte Essenzen), Brennöl, Schmieröle und Rückstand gespalten, und die drei ersten Fractionen werden je nach Bedürfnis durch Behandlung mit chemischen Agentien gereinigt. Je nach der Zusammensetzung des zur Verwendung kommenden Rohöls sind natürlich die relativen Mengenverhältnisse dieser 4 Fractionen sehr verschieden.

In Amerika geschieht die Destillation des Rohöls aus sogen. Stills, das sind Kessel aus

1·27 Centim. starkem Eisenblech verschiedener Contruction. Die jetzt fast ausschliesslich gebräuchliche Form, der Dosenkessel, bietet für den dortigen Grossbetrieb die meisten Vorzüge.

Der Dosenkessel hat die Form eines stehenden Cylinders von ca. 2·50 Meter Höhe und 10·5 Meter Durchmesser mit einem Fassungsraum von ca. 2380 Hectol. Inmitten des Kessels steht der eiserne Schornstein, welcher die Rauchgase aus allen, weiter unten zu erwähnenden Feuerungen des Stills aufnimmt, der Boden hat die Form einer ringförmig gebogenen Rinne, deren innerer Durchmesser gleich dem des Schornsteins ist, deren äusserer Rand durch die Kesselwand gebildet wird.

Die nach oben gewölbte Deckkappe hat etwas ausserhalb der Mitte einen Dom, an welchen sich das Destillirrohr anschliesst. Durch eine einfache Vorrichtung kann man im Anfang der Destillation, während welcher nur leicht siedende Bestandteile abgetrieben werden sollen, die Dämpfe einen als Dephlegmator wirkenden Theil des Domes passiren lassen, während sie später direkt in das Kühlrohr eintreten.

Der Still hat ausserdem am Deckel ein Zuleitungsrohr für Rohnaphta, am Boden und diametral sich gegenüberstehend mannlochartig verschliessbare Theerlöcher zum Ausräumen des Destillationsrückstandes. Er steht auf einem kreisrunden Gemäuer, welches 17, durch dünne Scheidemauern getrennte, radial angelegte Feuerungen besitzt, die sich alle in der schon erwähnten, in der Achse des Stills gestellten Esse, welche durch das Destillationsgefäss hindurch geht, münden. Die Feuerung ist für Kohle und für Rohnaphta construirt, welch letztere durch sich verzweigende Rohrleitungen in die Feuerungen geführt werden kann und hier als Heizmaterial dient. Jedem Kessel entspricht gewöhnlich ein Condensator, bisweilen dient auch einer für zwei Dosenkessel.

Diese Condensatoren sind entweder gewöhnliche Schlangenkühler oder Regenkühler, letztere wirken so, dass die Oeldämpfe in einen geschlossenen Blechcylinder geführt werden, in welchen aus einem an der Decke angeordneten Röhrennetze ein Spritzregen von kaltem Wasser austritt. Das hierdurch condensirte Oel sammelt sich am Boden des Kühlers über dem Wasser und kann durch einen Hahn abgezogen werden.

Zum Zwecke der Destillation werden nun die Gefässe fast ganz mit Rohöl von 40—48° Bé. = 0·820—0·782 spec. Gew. gefüllt und dann sehr vorsichtig erhitzt, um die Bestandtheile von ähnlichem Siedepunkte möglichst frei von schwereren, bei heftiger Destillation mechanisch mitgerissenen Bestandtheilen zu erhalten. Man beurtheilt den Gang der Destillation nach dem specifischen Gewichte des Destillates und im Allgemeinen gilt die Regel, dass für eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes um 1° Bé. eine Temperatursteigerung um 5·5° C. erforderlich ist. Bei 129—130° C. beginnt die Destillation und es geht zunächst Gasolin und Naphta mit specifischem Gewicht zwischen 80—65° Bé. über, welche man gemischt auffängt, bei einer weiteren Steigerung auf 150° C. fällt das specifische Gewicht auf 62° Bé., das Uebergehende ist Benzin, welches theils als solches gehandelt, theils zum Rohöl zurückgegeben wird. Bemerkt muss werden, dass man die einzelnen Fractionen gesondert und in getrennten Gefässen auffängt. Ueber 150° C., d. h. bei specifischem Gewicht unter 62° Bé. beginnt das eigentliche Leuchtöl überzugehen; ist das specifische Gewicht auf 42° Bé. gesunken, so wird das Feuer gemässigt und nun noch solange destillirt, bis das Oel nur noch spärlich fliesst und das specifische Gewicht auf ca. 32° Bé. gesunken ist. Jetzt wird das Feuer entfernt, der Still abkühlen gelassen und der rückständige Theer durch die Theerlöcher entfernt und zur weiteren Verarbeitung auf Paraffin und Schmieröle im Reservoir aufgesammelt. Man kann in einem Kessel nach beschriebener Arbeitsweise zwei Füllungen pro Tag verarbeiten.

Die Ausbeuten stellen sich im Durchschnitt wie folgt:

Benzin	12 Vol.-§
Brennöl	75 „
Residuum (Theer)	8 „
Destillations-Verlust	5 „
	100 Vol.-§

Reinigung des Leuchtöls. Die als Leuchtöl gewonnene Fraction ist ohne weiteres zu Leuchtzwecken noch nicht geeignet, da sie theils durch einen noch beigemischten Gehalt an

leicht siedenden Bestandtheilen zu feuergefährlich wäre, andererseits durch die Anwesenheit von Brandharzen, schwefelhaltigen Verunreinigungen und dergl. in ihrer Leuchtkraft beeinträchtigt ist. Man raffinirt deshalb das Petroleum, indem man es in den sogenannten Agitatoren mit Schwefelsäure von 65° B. und zwar 300 Kilo auf 159 Hectoliter Oel behandelt. Die Agitatoren sind bis zu 9 Meter hohe Cylinder aus Eisenblech mit einem Durchmesser von ca. 7 Meter. In der Achse steht ein Luftdruckrohr, welches sich am Boden quirlartig verzweigt und welches in diesen Verzweigungen angebohrt ist. Das Gefäss wird mit Petroleum gefüllt, dann lässt man aus einem über dem Flüssigkeitsspiegel endenden Bleirohr einen dünnen Schwefelsäureregen in das Oel fallen und bläst gleichzeitig Luft ein. Die Schwefelsäure mischt sich mit dem Oel zu einer milchigen Flüssigkeit, aus welcher sich nach etwa einstündigem Absitzen die Schwefelsäure am Boden absetzt und hier abgezogen werden kann, während sich die verkohlten Verunreinigungen in Gestalt eines schwarzen Theers auf der Oberfläche absetzen und durch ein seitliches Rohr aus dem Agitator abfliessen.

Um die in dem Oel noch suspendirte Schwefelsäure zu entfernen, wird aus einem zweiten über dem Agitator liegenden Rohrsystem ein Sprühregen von Wasser in das Oel gelassen, ohne dass jedoch Luft eingeblasen wird, das Wasser sinkt zu Boden und wird abgezogen, nach 1½ Stunden endigt man mit dem Waschen. Zu völliger Neutralisirung wäscht man nun noch mit einer 12grädigen Sodalösung und dann nochmals mit etwas Wasser. Diese ganze Reinigung dauert insgesammt etwa 7 Stunden. Das Oel wird abgezogen, bisweilen noch im Reservoir zum Zwecke der Bleichung einen Tag lang den Sonnenstrahlen unter einem Glasdach ausgesetzt, wobei auch die leichtflüchtigen Bestandteile noch verdunsten, dann wird es endlich in die bekannten Petroleumfässer gefüllt und zur Versendung gebracht.

Verwerthung der Erdöl-Abfälle. Die unter 150° C. übergehenden Bestandtheile des Rohöles sind zu Leuchtzwecken untauglich und müssen desshalb getrennt von jenem aufgefangen werden. Diese Bestandtheile werden häufig in Apparaten, welche den Spiritus-Colonnen ähnlich construirt sind, fractionirt destillirt, die einzelnen Fractionen werden gelaugt, gesäuert, gewaschen und dann als Entfettungsmittel, Fleckenwasser, als Lösungsmittel, sowie für specifische Leuchtzwecke unter verschiedensten Benennungen wie Gasolin, Ligroin, Petroleumäther, Benzin, Solvent, Naphta, Putzöl etc. in den Handel gebracht.

Die nach Abtreibung des Leuchtöls in den Retorten verbleibenden Residuen wurden früher meist nur in 3 Qualitäten als Schmiermittel nutzbar gemacht, entweder wurde der bis zu weicher Theerconsistenz abgetriebene Rückstand direkt zum Schmieren von Wagenachsen etc. benutzt, oder man destillirte nur, bis der Rückstand noch 0·830—0·900 spec. Gew. zeigte und erhielt so ein etwas besseres Oel als Rückstand, oder endlich man unterwarf diesen Rückstand einer nochmaligen Destillation, wobei die meisten Verunreinigungen als Rückstand abgeschieden und ein ganz brauchbares Produkt erhalten wurde.

Heutzutage, wo die Erzeugung mineralischer Schmiermittel ein wichtiger, meist in besonderen Etablissements betriebener Industriezweig geworden ist, wird deren Herstellung die grösste Sorgfalt gewidmet. So mannigfaltig aber die Bezeichnung und Qualitäten dieser als Lubrcating-Oil, Naphtoline, Oleonaphta, Valvoline, Bakusine, Ragosinöl, Möhringöl, Globe-oil, Spindelöl, Cylinderöl etc. in den Handel kommenden Produkte ist, so wenig verschieden ist im Grossen und Ganzen ihre Herstellungsart. — Man destillirt entweder über freiem Feuer oder mit überhitztem Wasserdampf, mit und ohne Anwendung verminderten Drucks. Die für diese Destillationen verwendeten Gefässe sind meistens kleiner als die Stills und sie haben sehr niedrige Helme, um eine Zersetzung der Dämpfe durch Ueberhitzung zu vermeiden. Bei Destillation der amerikanischen Residuen erhält man Oele, welche von 58—33° B. das leichte, von 33—16° das schwere Schmieröl liefern. Ausser der Destillation finden noch Reinigung der Oele durch Ausscheidung des Paraffins, sowie mittelst Soda oder Aetznatron, Kalk und Schwefelsäure event. auch noch Entfärbung mittelst Knochenkohle, Blutlaugensalzschwärze und dergl. als Raffinationsmethoden in allen möglichen Combinationen Verwendung.

Das Bestreben, für alle vorkommenden Verwendungsarten ein entsprechendes Mineralschmiermittel zu fabriciren, hat es bedingt, dass heutzutage Oele aller Zähflüssigkeitsgrade und Farbabstufungen, von der Consistenz des Knochenöls bis zu der des Talgs und von wasser-

heller Farbe bis zu tief grünschwarzem Aussehen, am Markte sich finden und als Spindel-, Maschinen-, Transmissions-, Achsen- und Cylinderöle Abnahme und entweder für sich oder gemischt mit vegetabilischen oder animalischen Fetten Verwendung finden.

Die Mineralöl-Verarbeitung in Baku. Die Verarbeitung der kaukasischen Naphta auf Brennöl und Schmieröl erfolgt nach ENGLER zur Zeit ausschliesslich in den ca. 136 Raffinerien der »Schwarzen Stadt« (Tschorni Goorod), einer Vorstadt Baku's.

In allen grossen Anlagen hat man bei der Raffination der Naphta ihre Destillation und ihre chemische Reinigung zu unterscheiden, wobei jedoch die Destillation auf Brennöl (Kerosin) und die auf Schmieröl mit dazu gehörigen, chemischen Reinigungsprocessen auseinander zu halten sind. Beide Destillationen werden nach einander, jedoch in besonderen Apparaten derart durchgeführt, dass man die Rückstände der ersten, der Kerosindestillation, aus den grösseren Destillirkesseln in die kleineren Schmierölblasen abzieht und hierin weiter destillirt.

a) Die Kerosin-(Brennöl-) Destillation. Durch Vermischung auf dem Transport und in den Sammelgefässen erhält man aus den Oelen von Balakhani (0·855—0·885 spec. Gew.) und denen von Sabuntschi (0·850—0·880) ein Durchschnittsöl von 0·865—0·870 spec. Gew. Die Oele von Bibieybat mit 0·855—0·858 haben einen erheblich grösseren Theil leicht flüchtiger Bestandtheile, wie nachstehende Zusammenstellung lehrt:

Fraction:	Balakhani / Sabuntschi	Bibieybat
Benzin	5—6 %	10·5 %
Leuchtöl I. (Kerosin)	27—33 %	40 %
Leuchtöl II. (Solaröl)	5—6 %	13·5 %
Rückstände	50—60 %	36·0 %

Die Destillations- und Kühlapparate. Aus den grossen bis zu 15000 M.-C. Fassungsraum haltenden Klärbassins der Raffinerien läuft das Oel direkt in die Destillirkessel, deren es dreierlei Constructionen giebt: 1. Stehende, schmiedeeiserne Kessel von cylindrischer Gestalt, etwa ebenso hoch als weit, mit nach oben gewölbtem Boden und gewöhnlichem Helm und Kühlrohr. Fassungsraum bei $\frac{3}{4}$—$\frac{4}{5}$ Füllung 80—100 M.-C. Direkte Feuerung mit Naphta-Rückständen. Für Kerosindestillation sind diese Kessel fast ganz durch die unter 3 gegebene Construction verdrängt.

2. Der sogen. Waggonkessel ist ein schmiedeeiserner, kastenförmiger Behälter von 7 Meter Länge, 4 Meter Breite und 3 Meter Höhe, mit, der Breite des Kessels nach, 3 mal wellenförmig gebogenem Boden und über den drei Vertiefungen je einen Ablassstutzen für Rückstände, einem nach oben ausgebogenen Deckel mit drei Helmen und einer mannlochartigen Arbeitsöffnung.

Fassungsraum 350 M.-C., Füllung 300 M.-C. Charge in 24 Stunden $2\frac{1}{2}$ Destillationen mit zusammen 700—800 M.-C. Rohnaphta, daraus 200—250 M.-C. Kerosin. Feuerung mittelst eigenthümlich construirter Rückstandsbrenner; die Destillation wird durch Einleiten gespannten Wasserdampfes unterstützt.

3. Der Walzenkessel ist ein schmiedeeiserner liegender Hohlcylinder von 5—6 Meter Länge und 2—3 Meter Durchmesser, mit Ablassstutzen, weitem, das Uebersteigen verhinderndem Dom und geräumigem Destillirrohr. — Fassungsraum bei $\frac{3}{4}$—$\frac{4}{5}$ Füllung kleinere 170 M.-C., die grössten 270 M.-C. — Innerhalb 24 Stunden $2\frac{1}{2}$ Füllungen mit zusammen 425—675 M.-C. Rohöl, daraus 125—250 M.-C. Kerosin. Feuerung mittelst Rückstandsbrenner, zur Einleitung der Destillation wird Dampf eingelassen.

Zur besseren Trennung der mechanisch mitgerissenen Oeltröpfchen vom eigentlichen Destillat schaltet man häufig zwischen den Helmen der Destillirblasen und den Kühlern noch sogen. Separatoren oder Dephlegmatoren ein. Am einfachsten dient diesem Zwecke ein Cylinder mit zwei inneren Scheidewänden, von welchem die erste nicht ganz bis zum untern, die zweite nicht ganz bis zum oberen Boden reicht, Destillationszufuhr- und Abflussrohr sind nahe dem oberen Boden des Separators angeordnet, und es müssen somit die Dämpfe einmal ab- und einmal aufsteigen, wobei mitgerissene Oeltröpfchen zu Boden sinken und in den Kessel zurückfliessen.

Als Kühler für die Kerosindestillation dienen durchweg Wasserkühler und zwar

1. Schlangenkühler gewöhnlicher Construction aus Schmiedeeisen mit 10 Centim. innerer Lichte, welche jetzt aber mehr und mehr verdrängt werden durch

2. gusseiserne Röhrenkühler von 15—20 Centim. lichter Weite mit einem System von 4 Röhren neben einander und 6 solcher Schichten übereinander. Die 4 nebeneinander liegenden Kühlrohre haben ein gemeinsames Destillations-Zu- und Abflussrohr. Das Abflussrohr der obersten Vierrohrschicht mündet als Zuflussrohr in die zweite Rohrschicht u. s. w. Die Gesammtrohrlänge für einen mittelgrossen Walzenkessel beträgt zweckmässig etwa 100 Meter.

3. Kastenkühler bestehen aus im Querschnitt runden oder quadratischen Behältern aus Eisenblech. Die Kasten sind von einer grossen Zahl senkrechter Kühlrohre durchzogen, in welchen das kalte Wasser cirkulirt; die in den Kasten eintretenden Oeldämpfe verdichten sich an diesen Rohren. Diese Construction ist nur vereinzelt in Anwendung.

Das aus den Kühlröhren austretende Oel ist, da es mit Dampf destillirt wurde, nie frei von Wasser, man lässt dasselbe desshalb in einen, der Florentinerflasche nachgebildeten Apparat eintreten, sondert hier Oel und Wasser und leitet das Oel durch eine Rohrleitung, in die noch eine Schaulaterne zur Beobachtung der Farbe eingeschaltet ist einem Rohrsystem zu, welches durch verschiedene Hahnstellung die Oele von verschiedenem specifischen Gewichte in getrennte Gefässe leitet.

Der Destillationsbetrieb ist entweder ein unterbrochener oder in den grössten Raffinerien ein stetiger.

Wie schon erwähnt, wird die Rohnaphta in den Raffinerien behufs Klärung einige Tage in grossen Bassins ruhen gelassen und aus diesen durch eigenes Gefälle oder durch Pumpen in die Destillirblasen befördert, nachdem sie zuvor auf 80—130° vorgewärmt ist. Zum Vorwärmen dienen die sehr heissen Rückstände vorhergehender Destillationen, die man entweder in Röhren durch jene Klärbassins leitet, oder welche man in cementirte Gruben fliessen lässt, durch welche die die Rohnaphta befördernden Röhren hindurchgehen. Die Kessel werden bei unterbrochenem Betriebe bis zu $\frac{3}{4}$—$\frac{4}{5}$ mit Rohnaphta gefüllt, und schon während des Oelzulaufs mittelst der unter denselben angeordneten, hier nicht näher zu beschreibenden Rückstandsbrenner angeheizt. Sind die Kessel gefüllt und geschlossen, so wird mit gespanntem Dampf die Destillation eingeleitet. Die übergehenden Dämpfe werden im Separator dephlegmirt, im Kühler verdichtet und je nach ihrem ununterbrochen controllirten specifischen Gewichte in gesonderte Gefässe eingeleitet. Das unter 150° C. siedende Benzin wird meist in einer Fraction aufgefangen, seltener in zwei Theile gespalten, nämlich bis 100° Benzin, 100—150° Gasolin, etwa $\frac{2}{3}$ der ganzen unter 150° siedenden Parthie.

Zwischen 150—290° geht das eigentliche Leuchtöl über; dieses spaltet man jedoch meist in 2 Fractionen, nämlich Kerosin I. Sorte 150—270°, II. Sorte 270 bis 300°, und endlich wird durch Mischen aus den über 300° siedenden Bestandtheilen mit Benzin bezw. Gasolin ein allerdings sehr geringwerthiges Leuchtöl erhalten.

Nach Redwood's Angabe beträgt bei der kaspischen Gesellschaft je nach Entflammungspunkt die Ausbeute:

	Spec. Gew.	Entfl.-Punkt	Ausbeute
Kerosin extra	0·815	30°	20 %
Kerosin I.	0·820	25°	33 %
Kerosin II.	0·821—0·822	22°	38 %

Kerosin extra besteht nur aus den werthvollsten Mittelfractionen, den sogen. Herzbestandtheilen des Leuchtöls.

Die über 300° heissen Rückstände werden in cementirte, zwischen 4000 bis 40 000 Tonnen fassende Gruben eingelassen, durch welche die Rohnaphta-Leitungsröhren hindurchgehen. Der entleerte Kessel bleibt zur Abkühlung einige Zeit offen stehen und wird alsdann von neuem beschickt. Nach je 90—100 Füllungen muss eine Kesselrevision stattfinden.

Die stetige Destillation wird aus 18 zu einem System vereinigten Walzenkesseln bewerkstelligt, welche treppenförmig angeordnet sind, so dass die Rohnaphta in den höchst liegenden Kessel eintritt und in dem Maasse, als sie abdestillirt wird, von da in den zweiten, dritten, vierten u. s. w. Kessel abgelassen wird, bis sie endlich von Benzin, Gasolin und Kerosin befreit aus Kessel Nr. 18 als Rückstand ausfliesst. Die ersten 4 dieser Kessel, die Benzinkessel, sind etwas grösser als die übrigen 14. Alle werden durch Rückstandsbrenner unter Zuhilfenahme von gespannten Wasserdämpfen geheizt. Jeder Kessel kann für sich ausser Betrieb gesetzt werden, jeder ist ferner mit Helm versehen und hat seinen eigenen Kühler, bei den 5 letzten sind überdies noch Separatoren eingeschaltet, und zwar bei 14 und 15 je einer, bei Kessel 16, 17 und 18 je zwei.

Je nach Beschaffenheit der Apparate, nach Destillationsführung und Art der Fractionirung sind die Destillationsresultate natürlich sehr verschieden, im Grossen und Ganzen dürften folgende Mittelwerthe am zutreffendsten sein:

Benzin und Gasolin	5—7 %,
Kerosin I. (Brennöl)	27—33 %,
Kerosin II. (Solaröl)	5—8 %,
Rückstände	50—60 %.

Im Allgemeinen gewinnt man aus 3·5 Thln. Rohnaphta 1 Thl. Kerosin. Je rascher man destillirt, desto mehr, aber auch um so schlechteres Kerosin wird erhalten.

Die chemische Reinigung des Kerosins geschieht wie in Amerika mittelst Schwefelsäure von mindestens 92 % Hydratgehalt, sowie mit Aetznatron. Als Reinigungsgefässe dienen 1. ein hochstehendes, mit Blei ausgeschlagenes, mit Säurevertheilungsapparat, Luftdruckrohr und trichterförmigem Ablassrohr am Boden versehenes Gefäss von 1000—2000 M.-C. Kerosin-Fassungsraum. Man wendet zweimal ca. 0·6—1 % Säure an, mischt jedesmal durch Einblasen von Luft 1½—2 Stunden lang, lässt absitzen, wäscht ohne Luftzufuhr mit etwas Wasser, lässt absitzen, und zieht das Oel in das tieferstehende Laugengefäss ab.

Auch mit Lauge behandelt man das Oel zweimal, zuerst mit einer solchen von 1·28—1·35 spec. Gew., dann mit einer schwächeren. Im Ganzen sollen nicht über 0·3 % Aetznatron verbraucht werden. Mit Wasser wird dann zweckmässig nicht mehr gewaschen, sondern man lässt das Kerosin in ein Klärbassin einfliessen und hier gut absitzen.

Die Schmierölfabrikation: Die Rückstände von der Kerosindestillation der kaukasischen Oele bilden ein zur Erzeugung von Schmierölen ganz besonders geeignetes Material. Die Rückstände zeigen 0·900—0·910 spec. Gew., sie sind verhältnissmässig noch dünnflüssig, und wenn sie auch gegenüber den amerikanischen Rückständen nur äusserst geringe Mengen von Paraffin aufweisen, eine Gewinnung dieses letzteren sich deshalb auch entfernt nicht lohnen würde, so liefern sie bei der Destillation doch einen erheblichen Theil von Oelen, die vermöge ihrer hohen Zähflüssigkeit (Viscosität), ihrer Kältebeständigkeit und Feuersicherheit, die zur Zeit zweifellos bestbekannten, mineralischen Schmieröle abgeben. Nur die auf Tscheleken gefundene Naphta zeigt den verhältnissmässig hohen Paraffingehalt bis zu 6 %, während nach Redwood der bis jetzt gefundene, höchste Gehalt der Naphta von Baku 0·25 % betrug.

Die Fabrikation zerfällt wie bei der Kerosinbereitung in die Destillation und die chemische Reinigung, welche dem Principe nach zwar mit dem bei der Leuchtölfabrikation beobachteten Verfahren übereinstimmt, im Einzelnen jedoch nicht unerheblich davon abweicht. Es muss auch bemerkt werden, dass aus den Raffinerien von Baku grosse Mengen nicht chemisch gereinigter Destillate als Halbfabrikate ausgeführt werden, sowie auch, dass in einzelnen Schmierölfabriken ausserhalb Bakus Petroleumrückstände durch blosse chemische Reinigung mit Schwefel-

säure und Aetznatron, manchmal mit Zuhilfenahme einer Filtration über Knochenkohle, also ohne Destillation, auf Schmieröl verarbeitet werden.

Zur Schmieröldestillation kommen liegende, schmiedeeiserne Kessel von meist ovalem, in neuerer Zeit aber auch cylindrischem Querschnitt mit einem bei $\frac{3}{4}$ Füllung 82 M.-C. Rückstand fassenden Innenraum zur Anwendung. Die Kessel haben einen oder mehrere helmartige Aufsätze, die alle in ein Sammelrohr endigen, welches die Dämpfe zum Dephlegmator führt, ein Zuleitungsrohr für gespannte Wasserdämpfe und einen Ablassstutzen für die Schmierölrückstände.

Die in früherer Zeit allgemein übliche Wasserkühlung wird jetzt mehr und mehr ersetzt durch die sogenannte Separationskühlung, welche nach Art der in Leuchtgasfabriken gebräuchlichen Condensatoren die Oeldämpfe in einem System von auf- und absteigenden Röhren, oder besser in nebeneinanderliegenden, schwach gegen die Horizontale geneigten Röhren durch Luftkühlung fractionirt verdichtet und erst die aus diesen Condensatoren entweichenden Dämpfe von 300° C. durch Wasserkühlung condensirt.

Zum Zweck der Destillation wird der Kessel bis zu $\frac{3}{4}$ mit Rückstand gefüllt, durch den Rückstandsbrenner (die Forsunka) angeheizt und, sobald die Destillation beginnt, gespannter Wasserdampf in das Oel eingeleitet. Man steigert die Temperatur allmählich, überschreitet jedoch nicht wesentlich 300° C.

Die Destillation soll so langsam geführt werden, dass eine Füllung von 82 M.-C. innerhalb 22 Stunden abgetrieben wird.

Die in den Luftkühlern verdichteten Oele sind gelb und geruchlos, die aus dem Wasserkühler austretenden dagegen von penetrantem Geruch; diese werden entweder auf Solaröl verarbeitet oder im Rückstandsbrenner verfeuert.

Als Durchschnittsergebniss der Destillation mögen folgende Zahlen gelten:

	Procente	spec. Gew.	Grenze des spec. Gew.
Vorlauf (Solaröl) . . .	10—15	0·870	bis 0·890
Spindelöl	9	0·896	0·890—0·900
Maschinenöl	40—42	0·911	0·900—0·920
Cylinderöl	3—4	0·915	bis 0·925

Die Gesammtausbeute an nicht gereinigtem Schmieröl beträgt demnach 21—30 % vom Rückstand. Aus Rückständen der Oele von Bibieybat jedoch nur 14·5 %. Bei allen Destillationen findet ein Verlust von 2—3 % durch Vergasung statt.

Die chemische Reinigung der Schmieröle wird wie beim Kerosin durch Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge bewerkstelligt.

Die zur Reinigung nothwendige zwischen 2 und 6 % schwankende Menge Schwefelsäure von 66° B. wird in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen mit dem, in einigen Fabriken sogar durch Wasserdampf indirect bis auf 40° C. vorgewärmten Oele gemischt, nach erfolgter Klärung werden die Säureharze abgezogen, das Oel zuerst mit etwa 3 % einer Lauge von 20° B. (1·16), alsdann mit immer dünneren Laugen, schliesslich mit destillirtem Wasser gewaschen, abklären gelassen und endlich durch eingelegte Dampfschlangen getrocknet, bis es beim Erkalten keine Spur von Trübung mehr zeigt.

Die Oele von Bibieybat gebrauchen zur Reinigung ca. 10 % Schwefelsäure; der Reinigungsverlust bei diesen beträgt 20—22 %, bei den Oelen von Balakhani-Sabuntschi 18 %.

Das specifische Gewicht der Oele wird durch die Reinigung um 0·003—0·004 vermindert.

Die Rückstände von der Schmieröl-Gewinnung werden entweder verfeuert oder ins Meer laufen gelassen.

Die zur Reinigung verwendete Schwefelsäure wird in einigen Raffinerien aus den Säureharzen regenerirt.

Unter dem Namen Vaselin kommen salbenartige, zwischen 30—45° C. schmelzende, gelblich weisse bis weisse Producte mit einem specifischen Gewicht von 0·850—0·895 in den Handel, welche zu Salben, Pomaden etc. Verwendung finden und welche durch Entfärbung und Reinigung der Petroleum-Rückstände ohne Destillation gewonnen werden. Vaselin ist in Wasser und Glycerin unlöslich, Weingeist von 90 % löst nur wenig, absoluter Alkohol löst in 150 Thln. 1 Thl. Vaselin. Leichter lösen Aether und Chloroform, noch besser Benzol und Benzin, am besten jedoch Schwefelkohlenstoff. Vaselin absorbirt Brom und Jod bei gewöhnlicher Tempe-

ratur, Schwefel erst bei 120—130° C. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° C. absorbirt Vaselin Sauerstoff und nimmt in Folge dessen saure Reaction an. Nach ENGLER und BÖHM besteht das Vaselin aus einer Mischung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mittelst Aether getrennt werden können.

Die Paraffinsalbe der deutschen Pharmakopoe ist nichts als eine künstliche Mischung von Ceresin (gebleichtes Erdwachs) und Paraffinöl (gebleichtes, mineralisches Schmieröl).

Prüfung der mineralischen Leucht- und Schmierstoffe.

A. Leuchtstoffe. Die Bedingungen, welche bei Herstellung eines guten Leuchtöls erfüllt sein müssen, sind: erstens eine in richtiger Weise durchgeführte Fraktionirung des Rohöls und eine entsprechende Rectification der als Leuchtöl abgeschiedenen Bestandtheile. Wir sahen bereits oben, dass zur Leuchtölfraction nur die zwischen 150—300° C. siedenden sogen. Herzbestandtheile des Rohöls geschlagen werden sollten, sehr häufig werden aber zur Vermehrung der Ausbeute von den unter 150° oder von dem über 300° siedenden Bestandtheilen oder von beiden gleichzeitig gewisse Mengen zum Leuchtöl gegeben. Erstere erhöhen den Leuchtwerth, aber auch die Feuergefährlichkeit des Petroleums, letztere verdicken das Oel zu sehr und bewirken eine Verkohlung der Lampendochte und damit Verringerung der Leuchtkraft. Den gleichen letzterwähnten Uebelstand zeigen schlecht oder gar nicht raffinirte Leuchtöle. In Folge häufig vorgekommener Unglücksfälle durch explodirende Erdöllampen hat man sich in verschiedenen Ländern veranlasst gesehen, auf gesetzgeberischem Wege Normen zu schaffen, denen die im Handel zulässigen Oele entsprechen müssen. So gilt für Deutschland die Bestimmung, dass Oele, welche in dem ABEL'schen Petroleumprüfer schon bei einer Temperatur unter 21° C. entflammbare Dämpfe abgeben, nur mit der ausdrücklichen Bezeichnung »feuergefährlich« gehandelt werden dürfen.

Die Entflammbarkeit der Oele beruht darauf, dass die im Petroleum steckenden, niedrig siedenden, benzinartigen Körper eine sehr grosse Dampfspannung zeigen; stehen solche Oele in einem nicht ganz gefüllten Gefässe bei etwas erhöhter Temperatur, so sammeln sich allmählich in dem Raume über dem Oelspiegel Oelgase an, die bei einer gewissen Anreicherung mit atmosphärischer Luft gemischt explosible Gasgemenge geben. Führt man in ein solches Gasgemisch ein Flämmchen ein, oder lässt man einen elektrischen Funken durchschlagen, so entsteht je nach Umständen eine mehr oder minder kräftige Verpuffung. — Der in England schon früher und in Deutschland mit Verordnung vom 24. Februar 1882 eingeführte ABEL'sche Petroleum-Prüfer besteht aus einem durch Spiritusflamme heizbaren Wasserbad, in welchem concentrisch ein Luftbad sitzt. In dieses Luftbad wird ein bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit dem zu prüfenden Erdöl gefülltes, cylindrisches Gefäss eingehängt. Der dieses Oelgefäss verschliessende Deckel trägt einen in das Oel eintauchenden Thermometer, einen durch ein Uhrwerk zu öffnenden und zu schliessenden Schieber und endlich ein kleines Oellämpchen, dessen Flämmchen bei jedesmaligen Oeffnen des Schiebers selbstthätig in den Oelbehälter, jedoch nicht bis zur Berührung mit der Oeloberfläche, eingetaucht wird. Zur Prüfung eines Oeles erwärmt man das Wasserbad zunächst auf 50—52° C. und setzt dann erst das mit Oel gefüllte Gefäss in das von dem Wasser erwärmte Luftbad ein. Die das Oelgefäss rings umspülende warme Luft erwärmt sehr allmälich das zu prüfende Oel und man öffnet den Schieber mittelst des Uhrwerkes bei je um $\frac{1}{2}$° C. fortgeschrittener Erwärmung des Oeles so lange,

bis das beim Oeffnen eintauchende Flämmchen zum ersten Male eine kleine Verpuffung im Oelgefässe hervorruft. — Im Moment der Verpuffung darf für gesetzlich zulässiges Brennöl das im Petroleumgefäss steckende Thermometer nicht unter 21° C. zeigen.

Wenn schon diese Prüfung einen Anhalt über die Feuergefährlichkeit eines Oeles liefert, so lehrt sie doch nichts in Betreff seiner Qualität, denn man kann durch Mischung von unter 150° C. und über 300° C. siedenden Fractionen ein Oel erzielen, welches jener gesetzlichen Bestimmung ebensowohl genügt, wie ein nur aus Herzbestandtheilen gebildetes Oel, das naturgemäss aber in Hinsicht auf Leuchtkraft und Werth letzterem bedeutend nachsteht.

Will man sich desshalb davon überzeugen, ob ein vorliegendes Oel in richtiger Weise fractionirt ist, so muss man es der Destillationsprobe unterziehen. 100 Cbcm. des Oeles werden in einem Fractionirkölbchen mit vorgelegtem Kühlrohr der Destillation unterworfen. Im Hals des Kölbchens steckt ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäss mit seinem oberen Rande bis zum Abflussrohre des Destillirkolbens reicht. Man destillirt über freier Flamme mit untergelegtem Drahtnetz und zwar in solchem Tempo, dass in der Sekunde 2—3 Tropfen fallen; man notirt den Beginn des Siedens, d. h. die Temperatur, welche das Thermometer zeigt, wenn aus dem Abflussrohr des Destillationskölbchens der erste Tropfen in das Kühlrohr tritt. Ist das Thermometer bis auf 150° C. gestiegen, so zieht man die Flamme kurze Zeit weg und erwärmt von Neuem bis auf 150° und wiederholt dies so oft, als noch mehrere Tropfen vom Beginn des Wiedererwärmens bis zur Temperatursteigerung auf 150° C. überdestilliren. Alsdann notirt man die Cbcm. Anzahl des Destillates und steigert in gleicher Weise die Temperatur auf 200°, liesst ab, geht auf 250°, liesst ab, und so fort um je 50°, bis alles Oel übergetrieben ist. Gute Oele sollen hierbei nur wenige Volumprocente unter 150° und über 300° C. siedende Bestandtheile aufweisen.

Das specifische Gewicht ist für die Beurtheilung der Leuchtöle ziemlich belanglos, da innerhalb 150—300° siedende Oele verschiedener Herkunft, bedingt durch ihre chemische Natur, oft sehr verschiedene Volumgewichte zeigen.

Der Leuchtwerth des Brennöls wird mittelst des BUNSEN'schen Photometers in bekannter Weise bestimmt. Wichtig ist es hierbei zur Erlangung absoluter Zahlen, eine der Natur des Oeles entsprechende Lampenconstruction zu wählen, denn gleiche Oele zeigen auf Lampen verschiedener Systeme oft sehr weit von einander abweichende Leuchtkraft. Neben der Helligkeit der Flamme, ausgedrückt in Normalkerzenstärke, muss man den Oelverbrauch pro Stunde und Lichteinheit (Normalkerze) ermitteln, um ein Urtheil über den Geldwerth verschiedener Oelsorten zu gewinnen.

Schlecht raffinirte Oele sind mehr oder minder dunkel gefärbt, sie verbreiten beim Brennen einen unangenehmen Geruch und haben, da sie die Dochte stark verkohlen, einen geringen Leuchtwerth. Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Reinigung, indem man 1 Volumen des Oeles in einem Cylinder mit 1 Volumen Schwefelsäure von spec. Gew. 1·53 schüttelt, es darf sich letztere hierbei nicht dunkel färben.

Feuchte Oele haben ein milchiges Aussehen und brennen schlecht; man kann solche Oele von ihrem Feuchtigkeitsgehalt befreien, indem man sie mit ein paar Stückchen gebranntem Kalk oder geschmolzenem Chlorcalcium schüttelt.

B. Mineralische Schmiermittel: Bei Beurtheilung und Werthschätzung der Schmiermittel hat man folgende Punkte zu beachten:

1. Das specifische Gewicht wird ermittelt mit Hilfe eines Aräometers oder eines Piknometers; Oele amerikanischer Herkunft zeigen im Allgemeinen bei gleicher Zähflüssigkeit ein geringeres specifisches Gewicht wie kaukasische Oele. Gute Schmieröle schwanken von 0·75—0·95.

2. Farbe und Aussehen: Oele für feinere Maschinen und Maschinen-Theile müssen möglichst licht und durchsichtig sein. Für Transmissionen, Achsen-Oele etc. verwendet man dagegen die viel billigeren, oft tief grünschwarzen, stark fluorescirenden Sorten.

3. Reinheit: Beim Filtriren der in Aether oder Benzin gelösten Oele sollen auf dem Filter keine schleimigen oder gar mineralischen Verunreinigungen zurückbleiben, ebensowenig darf beim Veraschen von 20 Cbcm. Oel nur wenig einer ganz leichten Asche zurückbleiben.

4. Prüfung auf animalische oder vegetabilische Fette. Solche werden bisweilen den Mineralölen als Verschnitt zugesetzt. Man erhitzt ca. 5 Cbcm des Oeles mit einem Stückchen Natronhydrat über der Flamme bis zum Sieden und lässt dabei 1 bis 2 Minuten. Bei Gegenwart von Fettöl erstarrt das ganze Oel nach der Widerabkühlung zu einer Gallerte (Lux). Ein Harzölgehalt kann bei durchsichtigen, klaren Sorten am besten mit Hilfe eines Polarisationsapparates erkannt werden, indem Harzöl, auch gereinigtes, im Gegensatz zu den optisch inaktiven Mineralölen, die Polarisationsebene des Lichtes stark rechts dreht (Valenta). Man verdünnt zweckmässig das zu prüfende Oel mit optisch inactiven Lösungsmitteln.

5. Prüfung auf Säuren: Man schüttelt das Oel mit etwas Wasser widerholt tüchtig durch, wobei keine milchige oder schleimige Trübung des Wassers entstehen darf (Schleimtheile) und prüft alsdann die Reaction des Wassers mit Lakmuspapier; hierbei zeigt sich von der Raffination her im Oele zurückgebliebene Mineralsäure genügend scharf. — Enthält ein Mineralöl fette Oele, so können durch Ranzigwerden der letzteren Oelsäuren im Mineralöl sich finden, man erkennt letztere, indem man das Oel mit 30 proc. Weingeist ausschüttelt und den Sprit mit Lakmuspapier prüft bezw. mit Normalalkali titrirt. Hellere Sorten löst man direkt in Alkohol auf und titrirt mit Normalalkali, wodurch man den Totalsäuregehalt erfährt.

6. Entflammungspunkt. Gute Mineralschmieröle sollen bei einer Temperatur unter 150° C. noch keine entflammbaren Dämpfe abgeben (s. bei A. Leuchtstoffe). Man ermittelt den Entflammungspunkt, indem man ein Bechergläschen von ca. 70 Cbcm. Inhalt zur Hälfte mit Oel füllt, ein Thermometer in das Oel einhängt und nun auf einem Sandbade sehr langsam erwärmt, ist die Temperatur auf ca. 120° gestiegen, so fährt man mit einem aus einem Löthrohr heraus brennenden kleinen Gasflämmchen langsam über die Oberfläche des Oeles hin, ohne dieselbe jedoch zu berühren, und wiederholt diese Operation von Grad zu Grad so lange, bis eine schwache Verpuffung im Gläschen eintritt, der vom Thermometer in diesem Momente angezeigte Wärmegrad entspricht dem Entflammungspunkte.

7. Entzündungspunkt heisst derjenige Temperaturgrad, bei welchem ein Oel Feuer fängt und selbständig fortbrennt, wenn man es momentan an seiner Oberfläche mit einem Flämmchen berührt. Man füllt, um diese Prüfung auszuführen, einen Porzellantiegel bis fast zum Rand mit Oel, senkt ein Thermometer ein, erwärmt auf dem Sandbade, fährt von Grad zu Grad mit dem Gasflämmchen über die Oberfläche und notirt den Temperaturgrad, bei welchem das Oel in Brand geräth.

8. Zähflüssigkeit: Da die Zähflüssigkeit der Oele im engsten Zusammenhange mit ihrem Schmierwerthe steht, ist es von grösster Wichtigkeit, dieselbe rasch und mit für die Praxis genügender Schärfe festzustellen. Es sind für diesen Zweck eine grosse Zahl von Apparaten construirt, denen das Princip zu Grunde liegt, die in der Zeiteinheit aus einer engen Oeffnung ausfliessende Oelmenge zu ermitteln. Behördlicherseits ist in neuerer Zeit vorwiegend der C. Engler'sche leicht zu handhabende Viscositätsmesser (zu beziehen durch C. Desaga in Heidelberg) in Aufnahme gekommen. In einem flachcylindrischen Wasserbade aus Messing sitzt concentrisch das flachcylindrische Oelgefäss, dessen Boden nach dem Mittelpunkte zu hohlkegelförmig abfällt. Im Mittelpunkt befindet sich die durch einen eingeschliffenen Messingstab verschliessbare Ausflussöffnung für das Oel. Ausserdem hat das Oel-Gefäss Niveau-Marken und einen Deckel, welcher das bis in das Oel hineinragende Thermometer trägt. Der ganze Apparat steht auf einem Dreifuss. Die Ausflussgeschwindigkeit wird bestimmt, indem man das Oel bei gewöhnlicher Temperatur (20° C.) oder mittelst des mit Wasser oder Rüböl gefüllten Wasserbades

auf eine bestimmte Temperatur (50, 100 oder 150° C.) angewärmt, durch Herausziehen des Messingstopfens aus dem, bis zu den Höhenmarken gefüllten Behälter in ein untergestelltes Messkölbchen fliessen lässt, und beobachtet, in wie viel Sekunden das letztere bis zur Marke 200 Cbcm. gefüllt ist. Als Einheit dient die Geschwindigkeit, mit welcher 200 Cbcm. Wasser aus dem Apparat ausfliessen.

9. Widerstandsfähigkeit gegen Kälte. Es ist wichtig zu wissen, bei welchen Kältegraden das Oel so consistent wird, dass es für Schmierzwecke nicht mehr tauglich ist. Man setzt zu diesem Zwecke das in enge dünnwandige Reagircylinder eingefüllte Oel durch Einstellen in Eis oder Kältemischungen nach einander Temperaturen von 0°, —5°, —10°, —15°, —20° C. aus und beobachtet die Härte des erstarrten Materials, indem man einen Eisendraht in dasselbe einsteckt. Man unterscheidet, ob das Oel dünnflüssig, dickflüssig, breiartig, schmalzartig, butterartig oder talgartig wird, und ob es durch Auskrystallisiren von Paraffin seine Durchsichtigkeit verliert. Gute russische, ganz paraffinfreie Oele sind selbst bei —20° C. noch klar und flüssig.

10. Destillations-Probe. 100 Cbcm. Oel werden in einem Fractionirkölbchen, in dessen Hals ein Thermometer steckt, destillirt; der Siedepunkt soll nicht erheblich unter 250° C. liegen. Man destillirt schliesslich ohne Thermometer, bis aus dem vorgelegten Kühlrohr kein Destillat mehr ausfliesst, bezw. bis sich im Kölbchen dichte, gelbrothe Dämpfe bilden. Im Kölbchen darf nur sehr wenig (bis zu 5 Vol.-%) eines theerigen oder asphaltartigen Rückstandes bleiben.

11. Verhalten gegen Schwefelsäure: Mischt man in einem Reagircylinder gleiche Volumina Oel und Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·53 durch öfteres Schütteln, so soll weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades ein gut raffinirtes Oel die Schwefelsäure mehr als höchstens gelblich färben. Dunkelbraune Färbung der Säure oder gar Kohleabscheidung beweisen schlechte Raffination.

B. Sächsisch-thüringische und schottische Industrie. Während sich bei der amerikanischen, russischen und deutschen Erdölindustrie das Hauptaugenmerk auf die resultirenden flüssigen Kohlenwasserstoffe richtet, sind diese für die sächsische und schottische Braunkohlentheer- (sowie für die Ozokerit-) Industrie nur Nebenprodukte, dagegen das Paraffin das werthvolle Hauptprodukt.

Wenn schon Paraffin als Educt fester und flüssiger Mineralien seit sehr langer Zeit bekannt war, so ist die Entdeckung des Paraffins als Produkt der trockenen Destillation des Holzes und organischer Substanzen das Verdienst (133) des Freiherrn von Reichenbach; sie fällt in das Jahr 1830. — Der Entdecker legte die ersten Proben von Paraffin der in jenem Jahre in Hamburg tagenden Naturforscher-Versammlung vor und betonte, dass man es nach der chemischen Zusammensetzung des neuen Körpers mit »Gas in fester Form«, also einem vorzüglichen Kerzenmaterial zu thun habe. Seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien brachte dem Stoffe den Namen Paraffin *(parum affinis*, verwandtschaftlos) ein. Reichenbach selbst, der bis zum Jahre 1843 fortgesetzt über Paraffin arbeitete, verzweifelte an der Möglichkeit einer fabrikmässigen Darstellung desselben. Auch A. W. Hofmann, der Reichenbach's Arbeiten fortsetzte, war in Bezug auf das Paraffin nicht glücklich, aber er wurde reich entschädigt durch seine, die ganze Theerfarben-Industrie inaugurirenden Entdeckungen der Theerabkömmlinge. In praktische Bahnen wurden die Versuche zur Gewinnung des Paraffins erst eingelenkt, als 1850 James Young aus dem Theer der Cannel- und Boghead-Kohle Paraffin in grösseren Mengen erzeugte. Das gleichzeitig hierbei gewonnene Leuchtöl wurde als »Hydrocarbür« in den Handel gebracht. Das in England zunächst ängstlich gewahrte Geheimniss fand trotzdem bald seinen Weg nach Deutschland zurück. Anfang der 50er Jahre finden wir in Deutschland die Augustenhütte bei Bonn, welche Blätterkohle und eine Fabrik bei Hamburg,

sowie eine in Ludwigshafen, welche die kurz zuvor erst in Schottland entdeckte Boghead-Kohle verarbeiten. Erst im Jahre 1855 nahm die ehemalige Knochenkohlefabrik von GÖHLER & Co. in Aschersleben, als erste der heute so bedeutenden sächsischen Paraffinfabriken, die Fabrikation von Paraffin und Photogen auf. Rasch entwickelte sich, nach einem vorübergehenden Rückschlag gegen den anfänglich herrschenden Freudentaumel, die junge Industrie in Sachsen und Nordwest-Böhmen, und im Jahre 1884 finden wir in der grossen Ebene von Altenburg bis Leipzig, Halle, Weissenfels, Magdeburg, Wittenberg 34 grosse Fabriken im Gange, welche in 241 liegenden und 1252 stehenden Retorten 11885660 Hektoliter Schweelkohlen mit 7896535 Hektoliter Feuerkohlen abschweelen und 56642160 Kilo Theer erzielen (134). Im Jahre 1885 finden sich nur noch 185 liegende, aber 1309 stehende Retorten mit 12365252 Hektoliter Schweelkohlen und 8160783 Hektoliter Feuerkohlenverbrauch und 57631702 Kilo Theer-Produktion (135).

Während ehemals die schottische Boghead-Kohle und die sächsisch-thüringische Schweelkohle allein die Paraffin liefernden Materialien waren, haben dieselben in neuerer Zeit erhebliche Konkurrenz im galizischen Erdwachs gefunden, ferner ist in Messel bei Darmstadt ein der schottischen Kohle sehr ähnlicher bituminöser Schiefer und bei Quedlinburg ein der sächsischen Kohle gleichwerthiges Material in bedeutenden Mengen gefunden; und endlich hat man — und darin liegt die gefährlichste Conkurrenz der älteren Paraffin-Industrie — gelernt, aus Petroleumrückständen Paraffin von allen Härtegraden zu gewinnen (135).

Als wichtigste Rohmaterialien für die Paraffinfabrikation nennen wir den Theer der sächsischen Schweelkohle, der schottischen Boghead- und Cannelkohle und einiger bituminöser Schiefer, den Ozokerit und die schwerer siedenden Bestandtheile der Erdöle. In geringen Mengen findet sich Paraffin in einigen der genannten Kohlen schon fertig gebildet, der bei weitem grösste Theil entsteht jedoch erst bei der trockenen Destillation derselben. Auch in dem Ozokerit und den Petroleum-Residuen findet sich das Paraffin grossentheils in einer besonderen Modification, die erst durch Destillation in das gewöhnliche, leicht krystallisirende Paraffin übergeht.

Das der sächsischen Industrie dienende Mineral ist die sogen. Schweelkohle, in feineren Arten auch Pyropissit genannt. Diese bis zu 70% Feuchtigkeit enthaltende, braungelb bis braun gefärbte, knetbare, leicht brennbare, schmierig fettige Kohle, findet sich in gewöhnlicher Braunkohle eingebettet in bedeutender Ausdehnung in der Provinz Sachsen, insbesondere auf der Linie Zeiz-Halle. Sie ist wahrscheinlich ein secundäres Produkt der Braunkohle und kann, da sie sich in den oberen Schichten findet, vielfach durch Tagesbau gewonnen werden. Specifisches Gewicht zwischen 0·9—1·25. Bessere Sorten der Kohle schmelzen bei 170° ähnlich wie Siegellack und geben eine schwarze, glänzende Masse; höher erhitzt, bläht sich die Masse unter Entwickelung von Theerdämpfen auf. Der trockenen Destillation unterworfen, bräunt sich Pyropissit bei 72° C. und ist bei 100° ganz geschwärzt. Schon zwischen 80—90° entwickeln sich Paraffin-haltige Dämpfe, doch erst bei höherer Temperatur beginnt das eigentliche Schweelen unter Bildung von Theer.

Heisser Alkohol zieht aus der getrockneten Kohle ca. 20% eines gelblichen, harzreichen Körpers, welcher bei 75° erweicht, bei 86° schmilzt und bei der trockenen Destillation Paraffin und Mineralöl liefert. Dieses Harz besteht nach Untersuchungen BRÜCKNER's grösstentheils aus Geomyricin, $C_{34}H_{68}O_2$, Geocerin-

säure, $C_{28}H_{56}O_2$ und dem mit dieser Säure isomeren Geocerin. Aehnliche Extractionsprodukte liefern Aceton, Petroleumäther und Benzin. Mit Alkalien und kohlensauren Alkalien kann man dem Pyropissit Huminsäure entziehen, welche nach der Filtration auf Zusatz von Mineralsäuren ausfällt. H. SCHWARZ (DINGL. Polyt. Journ. 232, pag. 465) findet, dass Pyropissit an kochende alkoholische Kalilauge 50 % abgiebt und isolirt durch Ausfällen der gelösten Benzoësäure die Oxycerotinsäure ($C_{27}H_{54}O_3$). Beim Auskochen des Pyropissits mit Alkohol, Aether etc. allein findet er Anhydride der Oxycartinsäure.

Die folgenden Analysen trockener Substanz (I nach GROUVEN bezw. GROTOWSKY, II nach KARSTEN) zeigen mit dem hohen Wasserstoffgehalt der Schweelkohle zugleich den Unterschied gegenüber der in gleichem Lager sich findenden gewöhnlichen Braunkohle (Feuerkohle), in welche die Schweelkohle eingebettet ist.

	Schweelkohle		Feuerkohle	
	I	II	I	II
C =	66·24	68·92	60·50	64·32
H =	10·55	10·30	5·08	5·62
N =	0·012	—	—	—
O =	13·34	20·78	25·36	30·05
Asche =	9·86	—	9·05	—

Der Aschengehalt unreiner Minerale schwankt zwischen 10 und 39 %, die Asche besteht aus Fe_2O_3, CaO, Al_2O_3 als schwefel- und kohlensaure Salze, aus löslicher Kieselsäure und Sand in wechselnden Mengenverhältnissen.

Eine trockene Destillation reinsten Pyropissits bei möglichst niedriger Temperatur ergab nach GROTOWSKY (36)

Theer	= 66·06 %,
Cokes	= 26·15 %,
Gas und Verlust . .	= 7·79 %.

Der Theer geht anfangs sehr paraffinreich (bis zu 29·1 %) und hell über, später bräunt er sich und wird ölreicher; er erstarrt zu einer butterharten Masse, die schwach nach Kreosot riecht. Mit 80 % Alkohol kann man dem Theer Geocerinon, $C_{35}H_{110}O$, einen in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirenden Körper, entziehen. — Der Gesammtparaffingehalt des Theers war 23·05 % von 54° Schmp., das wären auf den ursprünglichen Pyropissit berechnet 15·22 %. Wahrscheinlich ist es, dass im Pyropissit ein Theil des Paraffins schon gebildet ist, der grösste Theil davon sowie die Mineralöle entstehen jedoch erst bei der trockenen Destillation aus jenen harzartigen, in Alkohol löslichen Körpern.

Die Boghead-Kohle ist das Ausgangsmaterial (137) für die schottische Paraffin-Industrie; sie findet sich im Subcarbon der Steinkohlenformation von Torbanchill in Inlithgowshire in Schottland, auch in Neu-Schottland (Pictonkohle) und Neubraunschweig (Albertkohle) in Nordamerika.

Die Farbe der Kohle ist im oberen Theile des Flötzes braun mit gelblichbraunem Strich, im unteren Theile dagegen schwarz, sie ist sehr leicht entzündlich, riecht bitumenartig und haftet an der Zunge; sie ist sehr hart, spaltet sich aber leicht parallel zur Lagerung. Specifisches Gewicht zwischen 1·155—1·260. Von PENNY ausgeführte Elementaranalysen ergaben für eine bei 100° getrocknete Probe:

		Aschenfrei im Mittel
C =	63·94—65·72	60·90—65·80—80·50 §
H =	8·86— 9·03	9·20— 9·18—11·40 §
N =	0·96— 0·72	0·78— 0·70— 1·00 §
S =	0·32	0·32— 0·10— 0·30 §
O =	4·70— 4·78	4·38— 5·50— 6·20 §
Asche =	21·22—19·75	24·20—18·70

Der Aschengehalt schwankt zwischen 16—27·5 § und besteht aus Fe_2O_3, Al_2O_3, K_2O, Na_2O, Spuren Mg gebunden an Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, ausserdem Sand. Die Kohle hinterlässt beim Schweelen, wobei sie nicht schmilzt oder zusammensintert, nur 28—35 § Cokes, mit nur 34 § Kohlenstoff, also ein ganz werthloses Material.

In einer lombardischen Bogheadkohle (Resiuttakohle) fand Buchner

C —71·07
H — 7·20
O, N —21·73

Die Kohle enthält ca. 50 § Asche.

In neuester Zeit wird in Schottland anstatt der eigentlichen Bogheadkohle ein thonreicherer, bituminöser Schiefer, Shale, vom spec. Gew. 2·3—2·5 auf Mineralöl und Paraffin verarbeitet.

Auch bei Reutlingen in Württemberg findet sich ein bituminöser Schiefer (Posidonionschiefer), welcher auf Mineralöl verschweelt wurde, desgleichen ist in neuerer Zeit bei Obermessel bei Darmstadt eine Fabrik zur Verarbeitung des dort sich findenden bituminösen Schiefers auf Mineralöl und Paraffin begründet worden.

Die Theerausbeute etc. aus Bogheadkohle ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Bogheadkohle von	Theer	Theerwasser	Cokes	Gase und Verluste
Bathgate . . .	34·12	8·36	21·80	35·63
Rocksoles . .	32·80	10·10	22·50	34·60
Torbanchill . .	32·00	9·75	26·25	32·00
Süd-Boghead .	28·22	11·50	28·00	32·28

100 Thle. dieser Theere ergaben ferner 26—28 § leichte Essenzen, 25 bis 29 § schwerere Oele, 5—7 § Paraffin, 20—22·6 § Rückstand, 17—21 § Kreosot, Gase und Verlust.

Die Verarbeitung der Schweelkohlen, der Bogheadkohle und der bitumiösen Schiefer auf Paraffin zerfällt in

I. Die Gewinnung des Theers,
II. Die Aufarbeitung des Theers.

I. Die Gewinnung des Theers aus den oben genannten Kohlen und bituminösen Stoffen geschieht durch trockene Destillation, d. h. durch Erhitzung der betreffenden Materialien unter Ausschluss der Luft in geschlossenen Gefässen.

In den sächsisch-thüringischen Fabriken sind jetzt in der überwiegenden Mehrzahl, nämlich ca. 9309 stehende Retorten und nur ca. 138 noch für die bei der Erhitzung sich stark aufblähenden Kohlen liegende Retorten (185) für diesen Zweck in Gebrauch. — Die liegenden Retorten sind von Gusseisen, im Querschnitt elliptisch, oder von der Form flacher Gasretorten, sie haben gewöhnlich eine Höhe von 36·6 Centim., eine Breite von 73 Centim. und eine Länge von 2·59 Meter;

je zwei Retorten erhalten entweder eine Feuerung, oder eine Batterie von 12—20 Retorten wird mit Querfeuer geheizt.

Die stehenden Retorten bestehen aus gusseisernen oder jetzt meist aus Chamottesteinen gemauerten Cylindern (139) von 5 Meter Höhe und 1·25—1·9 Meter oberen Durchmessers. Sie tragen in ihrem Innern concentrisch ein System von 30 jalousieartig übereinanderliegenden Glockenringen, die je nach der Dimension der Retorten 13—23 Centim. hoch sind, und durch eine durch Stege gehende Glocken-Tragestange im Centrum des Cylinders gehalten werden.

Dieser Glockenstoss bildet mit Einschaltung von 2 grösseren Blechglocken einen zweiten cylindrischen Raum; der Zwischenraum von 5—9 Centim. zwischen Glocken- und Cylinderwandung dient als Schweelraum. Unten verläuft der Cylinder in einen Conus, an welchen sich ein cylindrischer Kasten von ca. 60 Liter Inhalt anschliesst. Dieser Kasten kann gegen den oberen Schweelraum durch einen Schieber abgesperrt werden, und ferner dient ein am Boden befindlicher Schieber zum Entleeren des Cokes aus diesem Raum. Die Glocken sind oben durch einen Glockenhut gedeckt, auf welchen die klein geklopften Kohlen geschüttet werden, die dann in den ca. 40 Hectoliter fassenden Kohlenraum zwischen Retortenwand und Glockencylinder hinabrutschen. Geheizt wird die Retorte durch eine Feuerung, deren Züge in aufsteigender Spirale um die äussere durch Chamottesteine geschützte Retortenwand gelegt sind. Der Betrieb der Retorten ist ein continuirlicher. Im obersten kältesten Theile der Retorte, der sogen. Wasserzone, werden die Kohlen zunächst entwässert und die Feuchtigkeit wird bisweilen durch einen besonderen Kanal abgeführt; in der mittleren Zone wird der Schweelprocess eingeleitet, in der untersten, heissesten Zone aber beendet. Die vollständig abgeschweelten Cokes lässt man durch Aufziehen des oberen Kastenschiebers in den cylindrischen Cokeskasten sinken, und nachdem sie hier erkaltet sind, entleert man nach Schluss des oberen Schiebers den Kasten durch den unteren Schieber. In dem Maasse, als Cokes unten aus der Retorte abgezogen werden, rutschen die oben aufgehäuften Kohlen in den ringförmigen Raum zwischen Retortenwand und Glockenstoss nach. Jede Kohlenfüllung braucht 36—48 Stunden, um die ganze Retorte zu passiren. Man kann in 24 Stunden je nach dem Durchmesser der Retorte 10 — 20 Tonnen Kohlen in einem Apparate abschweelen.

Die Producte der trocknen Destillation sammeln sich als Gase und Dämpfe im Innern des von den Glockenringen gebildeten Hohlcylinders an und werden von hier aus durch einen Exhaustor oder Injector in die Condensationsapparate, bestehend aus Blechkästen und einem durch Luftkühlung wirkenden System von auf- und absteigenden Röhren gesogen.

Die Regulirung des Exhaustorganges ist eine für die Destillation sehr wichtige Sache, da bei zu schnellem Gange die Dämpfe zum Theil unverdichtet durch die Condensatoren gehen, bei zu langsamem Gange aber die Paraffindämpfe durch langes Verweilen in der glühenden Retorte sich zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen zersetzen. Hauptsächlich aus letzterem Grunde liefern liegende Retorten, aus welchem die Destillationsproducte nicht abgesaugt werden können, sondern sich selbst herausdrücken müssen, im Allgemeinen ungünstigere Ausbeuten als die stehenden. Auch ist in liegenden Retorten die Kohle nicht so gleichmässig vertheilt wie in stehenden. In Schottland, wo man bituminöse Schiefer verarbeitet, sind die Schweelapparate bedeutend einfacher, da man hier kein Glockensystem braucht, sondern die Schiefer selbst das Skelett bilden. Der Schweelapparat be-

steht in einem System nebeneinanderstehender, eiserner Cylinder (Retorten), welche von oben gefüllt und nach unten entleert werden. Da die abgeschweelten Schiefer noch sehr viel Kohlen enthalten, fallen die Rückstände aus den Retorten direct in die Feuerung und dienen als Heizmaterial. Behufs vollständiger Ausbeutung des Ammoniaks, welches hier meist als Ammoniakwasser nebenbei gewonnen wird, wird gegen Ende der Destillation meist ein Wasserdampfstrahl eingeblasen.

Interessant ist das RAMDOHR'sche Schweelverfahren mittelst überhitzten Wasserdampfes. Die Kohlen werden in einem ca. 6—7 Tonnen fassenden, gusseisernen Kasten durch unten einströmenden, überhitzten Dampf erhitzt und abgeschweelt, und es werden alsdann Wasser und Theer in geeigneter Weise condensirt. RAMDOHR erzielt nach seinen Angaben so bis zu 24·5 Kilo Theer pro Tonne Kohle, eine bei der mit Flamme betriebenen Schweelerei unerreichte Zahl.

Die Produkte der trocknen Destillation aus stehenden oder liegenden Retorten sind Gase der Elayl- und Sumpfgasreihe, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff, ferner bei Verarbeitung fossiler Hölzer saure Theerwässer, enthaltend Essig-, Valerian-, Butter-, Metacetensäure und Rosolsäure, bei Verarbeitung eigentlicher Kohlen ist das Wasser alkalisch von Ammoniak, Aethylamin, Propylamin, Picolin, Lutidin, Viridin etc., ausserdem findet sich bisweilen Aceton, Aldehyd, Methylalkohol etc.

Das Hauptproduct des Schweelverfahrens stellt der Theer dar, eine feste, butterartige, gelblich-braune bis schwarze, je nach dem Paraffingehalt zwischen 15° und 30° C. zu einer braunen, dunkelgrün fluorescirenden Flüssigkeit schmelzende Masse. Je weniger bituminös, also je schlechter die Kohle ist, um so höher muss die Temperatur beim Schweelen sein, je höher aber diese Temperatur ist, desto höher auch das specifische Gewicht des Theers (0·820—0·935) und desto minderwerthiger das Produkt. Zur Verarbeitung auf Leuchtstoffe eignen sich am besten Theere von 0·84—0·87 spec. Gew.

Seiner chemischen Natur nach ist der Theer ein Gemich von höheren Homologen der Elayl- und Sumpfgasreihe, verunreinigt mit organischen Basen und Säuren, Brandharzen, schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen etc.

Nach RAMDOHR's Ansicht soll man bei der Schweelerei anstreben, aus den Kohlen nicht schon Paraffin und Mineralöle abzuspalten, sondern nur das in denselben präexistirende Pflanzenharz abzutreiben und dieses erst durch nachfolgende Destillation des Theers in Paraffin und Oel überzuführen. Gerade diesem Zwecke dient das von ihm angegebene Dampfschweelverfahren am besten.

Liegende Retorten geben im Durchschnitt eine Theerausbeute von 12·5—15 Kilo pro Tonne, während stehende Retorten 12·8—15·7 Kilo liefern mit einem von 10—17 % steigenden Paraffingehalt.

Der aus den stehenden Retorten abgezogene, ganz feinkörnige Cokes mit ca. 70 % Kohlenstoff ist in Mitteldeutschland unter dem Namen Grudecoaks ein sehr beliebtes Küchenfeuerungs-Material.

II. Die Aufarbeitung des Theers bezweckt, durch fractionirte Destillation den Theer in Mineraloele verschiedener Siedepunkte und in Paraffin zu zerlegen und jedes dieser Produkte durch geeignete Raffination zu reinigen. Man gewinnt aus 100 Theilen Theer je nach Art der Arbeit:

	Siedepunkt		
Benzin	80—90°		
Photogen	145—150°	9 bis	35 Thle.
Solaröl	150—260°		
Rothöl, Putzöl etc. . . .	—		
Fettöl (Schmieröl) . . .	—	8 „	15 „
Gasöl	über 300°	24 „	
Paraffin	—	18 „	16 „
Brandharze, Phenole . .	—	14 „	10 „
Gase und Rückstände . .	—	13 „	24 „

Man arbeitet heute im Allgemeinen nach folgenden 3 Methoden:

1. Aelteste Methode: Destillation des Theers, Reinigung der gewonnenen Paraffinmassen mittelst Natron und Schwefelsäure oder nur durch letztere und nochmalige Destillation des Paraffins. — Leichteste Art aus jedem Theer feines Paraffin herzusteilen, allerdings auf Kosten der Ausbeute, da sich bei der Destillation Paraffinmasse zersetzt. — Ausbeute an Paraffin 12—14 %.

2. Behandlung des Theers mit Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Rectification über Aetzkalk. — Nur geeignet für leichte Theere, da schwere gesäuerte Theere bei der Rectification leicht übergehen. Ausbeute 14—15 % Paraffin.

3. Methode: einmalige Destillation des Theers über $\frac{1}{4}$ % Aetzkalk, Behandlung der als Paraffinmasse übergehenden Fraction mit Schwefelsäure. — Ausbeute an Paraffin ca. 16 %.

Je nach Umständen wird die eine oder die andere dieser Methoden angewendet.

Bevor man die Destillation einleitet, wird aus dem Theer durch Erwärmen auf 40—50° das eingeschlossene Wasser abgeschieden und abgezogen. Die Destillation selbst geschieht meist aus gusseisernen Blasen von 17·5—25 Meter-Centn. Inhalt über freiem Feuer. Zur Vermeidung der Zersetzung von Paraffindämpfen durch Ueberhitzung innerhalb der heissen Blasen sorgt man zweckmässig durch Einleiten von Wasserdampf oder durch Anwendung von Vacuum für raschen Abzug der Dämpfe. — Dass trotzdem noch eine nennenswerthe Zersetzung während der Destillation stattfindet, beweist das Auftreten von zum Theil zu Beleuchtungszwecken geeigneten Gasen. Verwendbares Leucht-Gasquantum von je 100 Kilo Kohlen je nach Art der Destillation zwischen 620—930 Liter.

In besser eingerichteten Fabriken sind die Blasen mit einem Ablassstutzen am Boden versehen. Man lässt, wenn ungefähr $\frac{4}{5}$ des Blaseninhaltes überdestillirt ist, den Rückstand in einen Montejus ab und destillirt ihn gemeinsam mit anderen Portionen für sich, was den Vortheil bietet, dass man die Blasen behufs Entfernung der Destillationsrückstände nicht jedesmal zu öffnen braucht, und dass man sofort nach dem Ablassen durch Oeffnen des Füllhahnes wieder frischen Theer einlassen kann. Im andern Fall werden die Mannlochdeckel abgenommen, die Residuen (Cokes) herausgeschlagen und nach Wiederverschluss die Blasen nachgefüllt.

Verfahren: Die Blase wird durch einen Füllhahn bis 20 Centim. unter das Helmrohr mit Theer gefüllt, $\frac{1}{2}$ % zu Staub gelöschter Kalk hinzugemischt, welcher die Brandharze zersetzt und einen Theil des in dem Theer enthaltenen Schwefels bindet. Die geschlossene Blase wird so vorsichtig angeheizt, dass kein Uebersteigen erfolgt; nach 2—4 Stunden beginnt die Destillation unter starkem Stossen, verursacht durch den Wassergehalt des Theers. Unter 100° entweichen Schwefel-

ammonium und andere Gase und Dämpfe, welche man entweichen lässt. Bei 100° kommt erst ammoniakalisches Wasser, dann leichte Theeröle. Der Siedepunkt steigt rasch auf 200° und dann allmählicher auf 250°, und nun sind die leichteren Oele abgetrieben. Bei flotterer Destillation bis zur Trockne gehen alsdann paraffinhaltige, zu Roh-Paraffinmasse erstarrende Oele über und der Siedepunkt steigt auf 350° und darüber. Die zuletzt übergehenden Oele sind roth gefärbt und getrübt durch beigemischtes Harz, Chrysen und Pyren.

Die Ausbeute an Rohöl und Paraffinmasse ist äusserst variabel; sie schwankt in den weiten Grenzen zwischen 20—40% Oel und 50—65% Paraffinmasse. Theer aus liegenden Retorten liefert etwas mehr Paraffinmasse als solcher aus stehenden.

Wie schon erwähnt, findet während der Destillation Gasentwicklung durch Zersetzung von Paraffinmasse statt; man kann dieselbe vermindern, wenn man gespannten Dampf in die destillirende Masse einleitet und durch einen über dem Flüssigkeitsspiegel austretenden Dampfstrahl die Dämpfe rasch aus der Retorte entfernt. — Nach R. GROINE (140) wird dieser Zweck noch besser erreicht, wenn man zu gleicher Zeit Dampf und Ammoniak in die Blasen einleitet; das Ammoniak bindet den bei der Destillation auftretenden Schwefel und hindert dadurch die durch letzteren bedingte Zersetzung des Paraffins zu Schwefelwasserstoff.

Die während der Oeldestillation entweichenden Gase sind werthlos, zu Leuchtzwecken ist nur das während der Destillation der Paraffinmasse auftretende Gas zu verwenden.

In den letzten Jahren hat die Destillation des Theers in Vacuumblasen immer grössere Verbreitung gefunden. Die RIEBECK'schen Montanwerke sind in dieser Beziehung bahnbrechend vorausgegangen. Die betreffenden Blasen selbst sind von ähnlicher Art wie die älteren, stehen aber mittelst ihres Helmes mit Vorlagen in Verbindung, welche unter fortwährender Evacuation die continuirliche Abfuhr der Destillate gestatten.

Rectification der Oele.

Zur Beseitigung harziger, basischer und saurer Verunreinigungen behandelt man die Rohöle nach einander mit Schwefelsäure und Natronlauge, indem man sie in Mischgefässe von 30—75 Meter-Centn. Fassungsraum bringt, welche aus Bleiblech oder aus Holz, bezw. Eisen mit Bleiausfütterung hergestellt sind. Die Mischung der Oele mit den Chemikalien geschieht durch Einblasen eines Luftstroms mittelst Luftpumpe, seltener mittelst KÖRTING'schen Gebläses. Hierbei nimmt die Schwefelsäure basische Körper auf und verkohlt namentlich die Brandharze, während Natron die beim Destilliren gebildeten Säuren sowie Kreosotöle bindet, welche letzteren in den leichter siedenden Theilen (220°) des Rohöls in Mengen von 5—15% gefunden werden; ebensoviel Gewichtsprocente Natronlauge von 38—40° B. werden zur Reinigung verwendet, wesshalb dem Reinigungsprocess mit Natronlauge eine Bestimmung des Kreosots vorausgeht. Gewöhnlich wird zuerst mit Säuren und dann erst mit Natronlauge unter kräftigem Durchblasen von Luft gewaschen. Das Oel wird 3—4 Stunden im Mischgefässe absitzen gelassen, unverbrauchte Natronlauge und Kreosotnatron unten abgezogen, das Oel wiederholt gewaschen, mit 2—5% Schwefelsäure von 66° B. gemischt, was unter Erwärmung und lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure vor sich geht und einen Oelverlust von 1—2% mit sich bringt. Nach Klärung wird das unten angesammelte, schwarze Säureharz abgezogen und für sich weiter verarbeitet. Es folgt die Behandlung mit Natronlauge in gleicher Weise wie mit Schwefelsäure und schliesslich ein Waschprocess mit Wasser.

Die chemisch gereinigten Oele kommen zur Destillation, worauf je nach natürlicher Reinheit die flüchtigeren Theile einer nochmaligen chemischen Reinigung und wiederholten Destillation unterworfen und schliesslich in Benzin, Leuchtöl (Solaröl) und Gelböl (Rothöl) geschieden werden. Bei jedesmaliger Destillation hinterbleiben schwerflüchtige Theile, die miteinander ver-

einigt und auf Paraffinmasse abgetrieben werden. In besser eingerichteten Fabriken werden statt der gewöhnlichen Blasen für die Rohöldestillation Blasen zu 30 Meter-Centner Fassungsraum angewendet, welche behufs Dephlegmation der Dämpfe auf ihrem Deckel einen Colonnenaufsatz tragen. Der nach unten gewölbte Boden hat an der tiefsten Stelle einen Ablasstutzen, aus welchem, nachdem ca. ½ des Blaseninhaltes abdestillirt ist, der Rückstand in einen Montejus abgelassen werden kann. Derselbe wird dann auf gewöhnlichen Blasen zu Ende destillirt.

Bei der Rectificatiion der Oele trennt man dieselben nach ihrem specifischen Gewicht. Zu der Fraction des Rohbenzins (spec. Gew. 0·796) nimmt man alles bis zum spec. Gew. 0·808, zu der des Leuchtöles (0·838) bis zum spec. Gew. 0·856; was darüber übergeht bis zu dem Punkte, wo eine Probe in Folge hohen Paraffingehaltes auf Eis erstarrt, bildet das Gelböl (0·863) oder Rothöl, welches als Reinigungsöl, Löseöl, auch als leichtes Gasöl Verwendung findet. Die nun bei weiterer Destillation folgende Solaröl-Paraffinmasse wird den Sommer über aufgespeichert und in der Winterkälte zur Krystallisation gebracht. Das dabei sich ausscheidende Mutterlaugenöl lässt man abtropfen und presst die zurückbleibenden Paraffin-Schuppen aus. Sie werden zu dem übrigen Rohparaffin gegeben oder als Weichparaffin (Schmp. 27—35°) zur Imprägnation von Zündhölzchen verkauft. Das davon abgelaufene Oel bildet das rohe Fettöl.

Die Leuchtölfraction (spec. Gew. 0·838) behandelt man je nach Bedarf nochmals mit Schwefelsäure und Aetznatron und destillirt wiederholt, wobei man zur Zeit gewöhnlich scheidet in:

	spec. Gew.
Benzin (Photogen) prima Qualität	0·802
Solaröl	0·820—0·830
Putzöl	0·863

und Residuum, welches meist mit den Rohöl-Rückständen vereinigt wird. Behufs Herstellung von Prima-Solaröl wird obiges Produkt nochmals chemisch gereinigt. Es ist dann fast wasserhell.

Das rothe Fettöl (Ablauföl der Solaröl-Paraffinschuppen) wird behufs Herstellung von Fettöl Prima-Qualität chemisch gereinigt und nochmals destillirt. Es findet als Spindelöl Verwendung.

In manchen Fabriken wird auch noch das Solaröl in zwei Fractionen geschieden und daraus ein leichteres Prima- und ein schwereres Secunda-Oel hergestellt.

Die schwerst siedenden Oele verwendet man als Gasöle.

Gewinnung des Paraffins.

Bei der oben unter 1) aufgeführten, ältesten Theerverarbeitungsart gehen die Kreosotöle bei der Destillation grossentheils mit den leichteren Oelen über, es brauchen desshalb aus der Paraffinmasse nur noch Brandharze, Basen etc. entfernt zu werden, was durch etwa 20 Minuten andauernde Behandlung der auf 50° erwärmten Masse mit 3—5% Schwefelsäure von 66° geschieht; die Temperatur steigt auf etwa 80—90°. — Abziehen der Säure, Waschen mit Wasser, Destillation; — unter Dampfzuführung ca. 10% Oele zum Solaröl, Rest des Destillates in die Krystallisirgefässe von 1·5—2 M.-C. Inhalt. — Methode 2): Auf 60° C. erwärmter Theer mit 3—5% Schwefelsäure (66°) behandelt, später über 1—2% zu Staub gelöschten Aetzkalkes destillirt und geschieden wie oben.

Die nach der oben schon beschriebenen 3. Methode erhaltene Paraffinmasse wird bei 50° mit 3½% Schwefelsäure (66°) behandelt, die Säure nach 4 stündigem Absitzen abgezogen, Masse wiederholt, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda, mit Wasser gewaschen und die gereinigte und gut entwässerte Masse möglichst warm

zur Krystallisation gestellt. Im Detail weicht die chemische Reinigung des Paraffins in den verschiedenen Fabriken sehr von einander ab. G. F. Beilby (141) behandelt die Oele nach dem Säuern und Laugen noch mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron in geschlossenen Gefässen.

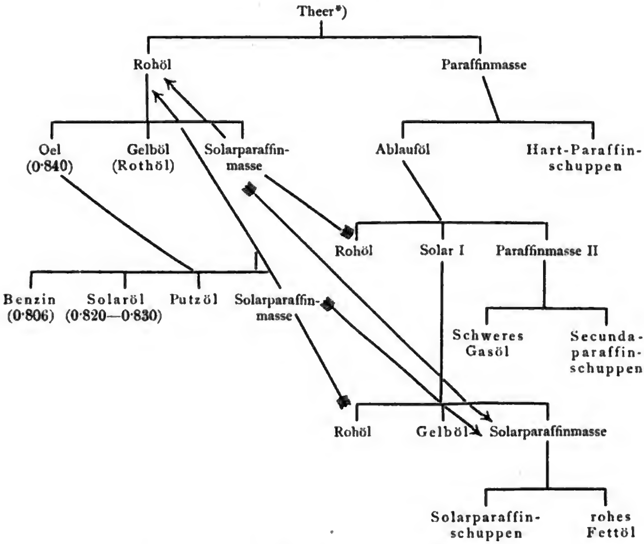
Will man sehr rasch arbeiten, so lässt man die Paraffinmasse in mit Wasser gekühlten Kapseln von 26 Kgrm. Inhalt krystallisiren, was in 3 Tagen geschehen ist, zur Abkühlung der weicheren Paraffinmassen wendet man wohl auch durch Eis gekühlte Salzlösungen an, gewöhnlich wendet man Krystallisirgefässe von 150—200 Kgrm. Inhalt an, welche man auf 7° C. hält; in diesen ist nach 8 bis 10 Tagen die Krystallisation beendet; in grösseren Reservoirs, es sind solche bis 2000 Kgrm. Fassungsraum in Gebrauch, sind 3—4 Wochen nöthig. In Schottland bewerkstelligt man die Abkühlung der Paraffinmasse in flachen, 30 Centim. hohen Schalen durch Luftkühlung, zerbröckelt die Kuchen und treibt die dickflüssige Masse durch Filterpressen. Aus den hierbei erhaltenen Oelen werden weitere Paraffinmengen erhalten, indem man mit kalter Salzlösung gefüllte rotirende Trommeln in mit jenen Oelen beschickte Tröge eintauchen lässt. Das durch Abkühlung an der äusseren Trommelwandung abgeschiedene, klein krystallinische und schlecht filtrirende Paraffin wird durch Schaber abgekratzt und durch Pressen filtrirt.

G. Beilby (142), arbeitet in aus je 10 Zellen bestehenden und 360 Cbm. fassenden Kühlapparaten. Die Zellen sind hoch aber nur von geringer Breite, zwischen je zweien fliesst kalte Salzlösung, das am Boden der Zellen abgeschiedene Paraffin wird durch rotirende Schrauben herausgeschafft und als gross krystallinische Waare mit gutem Erfolge filtrirt.

Das Paraffin krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern aus und wird von dem Oele mittelst Filterpresse getrennt. Die immer noch ölhaltigen Presskuchen werden bei gelinder Wärme in stehenden hydraulischen Pressen unter einem Druck von 150° Atmosphären noch nach Möglichkeit vom Oel befreit. Das gewonnene Paraffin, die Hartparaffinschuppen, stellt eine gelbe bis grauweisse Masse von 52—56° Schmelzpunkt dar und resultirt in einer Menge von 18% des verarbeiteten Theeres.

Die Oele, welche von den Filterpressen und den hydraulischen Pressen ablaufen, werden eventuell nach vorheriger Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge durch Destillation wieder in Rohöle und paraffinhaltige Oele getrennt, die ersteren gehen zu dem Rohöl des Theers zurück, die erhaltene (Secunda-) Paraffinmasse behandelt man ebenso wie die erste, nur muss man jetzt die Massen stärker abkühlen und erhält Paraffinschuppen von 48—50° Schmp. Das Ablauföl (0·895—0·910) dieser Paraffinschuppen ist so wenig paraffinhaltig, dass sich in den meisten Fällen eine Weiterbehandlung, die nach gleichen Principien erfolgen würde, nicht lohnt. Es wird als schweres Gasöl in den Handel gegeben und wohl auch als Schmiermittel benutzt.

Das nachfolgende Schema giebt einen Ueberblick über den Weg, den die verschiedenen Produkte bei Verarbeitung des Theeres nehmen:



Reinigung des Paraffins. REICHENBACH, der zuerst das Paraffin aus Holztheer darstellte, reinigte es durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und mit schmelzendem Natronhydrat; für die Praxis ist dies Verfahren, als zu grosse Verluste bedingend, nicht anwendbar. Man schmilzt jetzt hier das Rohparaffin mit 10—15 % Benzin zusammen, giesst die Masse auf Wasser, scheidet sie nach dem Erstarren in Tafeln und presst sie mit 100—200 Atm. Druck meist in liegenden Pressen aus. Das ablaufende, stark gefärbte und viel Paraffin gelöst enthaltende Oel wird mit $1\frac{1}{2}$—3 % Schwefelsäure behandelt, gewaschen und zur Krystallisation gestellt. Das abgepresste Paraffin wird je nach verlangter Qualität bis zu 4 mal gepresst. Die ablaufenden Oele werden zur Einschmelzung von Rohparaffin benutzt. Das dem Paraffin anhängende Benzin wird durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen entfernt. — Zum Schönen des Paraffins wird dasselbe endlich bei einer Temperatur von 70—80° etwa 10 Minuten lang mit Thierkohle oder Entfärbungspulver von der Blutlaugensalzfabrikation durchgearbeitet, nach dem Absitzen durch Papier filtrirt und endlich in Formen gegossen.

Es resultiren so endlich ca. 16 % vom Theer an Paraffin und es ist hiervon ca. $\frac{3}{4}$ eine Waare mit über 50° C. Schmp., sogen. Hartparaffin, $\frac{1}{4}$ der Masse schmilzt unter 50° C. und heisst Weichparaffin.

Zusammensetzung und Eigenschaften: Das wie beschrieben gewonnene Paraffin ist geschmack- und geruchlos, im geschmolzenen Zustand wasserklar und wie Wasser filtrirbar. Festes Hartparaffin ist weiss, durchscheinend, im Bruch körnig, kurz krystallinisch, auf der Oberfläche glasglänzend und nur in der Wärme durchscheinend. Schmp. 37—60°, Entzündungspunkt 162°, Siedep. zwischen 350—400°. Die harten Sorten sind klingend, die weichen klanglos, im Anfühlen schlüpfrig trocken, aber nicht fett, in mässiger Wärme ist es formbar plastisch. Es ist lös-

*) Die verkaufsfertigen Produkte sind gesperrt gedruckt.

lich in Aether, Benzol, allen leichten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, in flüchtigen und fetten Oelen; rectificirter Sprit löst nur $3\frac{1}{2}$ % und es können ätherische Lösungen durch Alkohol in der Kälte ausgefällt werden. Es ist mischbar mit Wallrath, Wachs und Stearin; die Mischung mit Stearin verhält sich in sofern wie eine Legierung, als der Schmelzpunkt des Gemisches niedriger liegt als derjenige der am leichtesten schmelzenden Componenten (GROTOWSKY). — Chlor, Säuren und ätzende Alkalien haben in der Kälte keine Einwirkung, bei höherer Temperatur (100°) wirkt rauchende Schwefelsäure zum Theil verkohlend. Concentrirte Salpetersäure giebt Fettsäuren und deren Nitroderivate. Mit Schwefel mässig erhitzt, erhält man unter vollständiger Verkohlung eine gleichmässige Entwicklung von Schwefelwasserstoff. — Das specifische Gewicht steigt mit dem Schmelzpunkt. Paraffin mit dem Schmp. 32° C. = 0·823 mit 58° C. = 0·915, in eben geschmolzenem Zustande = 0·781.

Das Handelsparaffin aus sächsischen Fabriken fand HIRZEL (143) wie folgt zusammengesetzt: C = 82·41 %, H = 14·16 %, O = 3·43 %, entsprechend der Formel $C_{32}H_{66}O$. — Es geht hieraus hervor, dass die Handelswaare noch harzartige Körper enthält (Leucopetrin, Georetinsäure, Geocerinon, Geocerinsäure, Geocerin). Das reine Paraffin ist ein Gemisch polymerer Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe von der typischen Zusammensetzung C_nH_{2n+2}, und zwar umfassen die Sorten von 45°—65° Schmp. hauptsächlich die Glieder $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{27}H_{56}$. — Die flüssigen, oben erwähnten Kohlenwasserstoffe umfassen die von Pentan, C_5H_{12}, bis zum Gliede $C_{20}H_{42}$.

Verwendung des Paraffins. Die harten Paraffinsorten dienen fast ausschliesslich zur Kerzenfabrikation und zwar werden nach Uebereinkunft der sächsischen Fabriken zu reinen Paraffinkerzen nur Paraffine mit einem Schm. von 52° und darüber verwendet. Weichere Sorten mit unter 50° werden nur für Compositions- oder Naturellkerzen verwendet. Um das Gefüge der Kerzen weniger krystallinisch zu machen, giebt man einen Zusatz von 2—4 % Stearin. Im Jahre 1876 erreichte die sächsische Kerzenfabrikation eine Höhe von 36000 M.-C. mit einem Werthe von zusammen 5 Millionen Mark.

In beschränkterem Maasse finden die harten Sorten Anwendung als Appretur für Wäsche und Webstoffe, in Laboratorien zum Verschluss für Säuren und Alkalien, sowie zu Paraffinbädern.

Die weichen Sorten dienen vorwiegend zum Wasserdichtmachen von Stoffen, entweder für sich allein, oder in Mischung mit Gummi, zum Tränken von Papier, zu Kühlbädern in der Hartglasfabrikation, zur Vermeidung des Schäumens der Zuckermasse in den Verdampfapparaten der Zuckerfabriken etc.

Gewinnung von Nebenprodukten. Die bei der Reinigung der Oele mittelst Aetznatron erhaltene dunkelrothbraune Flüssigkeit, das sogen. Kreosotnatron, kann entweder direkt zum Imprägniren von Hölzern, Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen etc. verwendet werden, oder man scheidet durch Säuren das Kreosot aus. Zu diesem Zwecke dient häufig die zum Säuren der Oele verwendete Schwefelsäure, von der man soviel zugiebt, dass stark saure Reaction zu bemerken ist, also saures schwefelsaures Natron sich gebildet hat, welches zum Krystallisiren gebracht und an Soda- oder Glasfabriken abgegeben wird. — Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Kreosotnatronlösung durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt, die Kohlensäurenatronlösung mit Kalk causticirt und durch Eindampfen auf 35—38° Bé. bringt. Diese Natronlauge dient aufs Neue zum Reinigen der Oele.

Das nach der einen oder der anderen Methode abgeschiedene Kreosot wird von den wässerigen Salzlösungen abgezogen, mit Wasser gewaschen und dann entweder direkt zum Imprägniren des Holzes verwendet, oder es wird durch wiederholtes Ueberführen in das Natronsalz und Zersetzung desselben durch Säuren, sowie endliches Rectificiren über Eisenspähnen und Eisenvitriol in eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·965 übergeführt, welche zum Imprägniren von Holz oder in der Theerfarbenfabrikation Verwendung findet.

Goudron-Asphalt. Das beim Säuren erhaltene Harz wird mit heissem Wasser gemischt und mit direktem Dampf gewaschen; die beim Stehen sich unten abscheidende, schwarzgefärbte Säure wird in Stärke von 40—50° Bé. an Superphosphatfabriken abgegeben, oder auf schwefelsaure Salze verarbeitet (144).

Das Harz wird nach gutem Auswaschen mit Kreosot gemengt und destillirt. Das übergehende Oel findet wieder als Kreosot und zur Fabrikation von Russ Verwendung. Der Rückstand wird in zähem, brodteigartigem Zustande als Goudron in der Dachpappenfabrikation sowie als Mörtel gebraucht. Wird weiter abdestillirt, so stellt die Masse nach dem Erkalten eine spröde, glasige Masse von muscheligem Bruch dar, die als Asphalt, namentlich als Bindemittel in der Briquettefabrikation, dient.

Der bei der ersten Destillation des Theers hinterbleibende Rückstand, Theercokes (ca. 1 bis 5%), findet als Heizmaterial Anwendung.

Die Verluste an Theer bei der Verarbeitung, welche durch Vergasung und theilweise Verkohlung bei den wiederholten Destillationen entstehen, betragen ca. 25% vom Theer.

C) Ozokerit und Ozokerit-Industrie.

Der Ozokerit, auch Erdwachs, fossiles Wachs, Mineralwachs, Neft-gil, ist bis jetzt in erheblichen Lagern aufgefunden bei Boryslav und bei Stanislau in Ost-Galizien und auf der Insel Tscheleken im kaspischen Meer; ausserdem in meist geringen Mengen an verschiedenen Stellen des Nordabhanges der Karpathen, in der Moldau und Walachei, im Gebiete des Kaukasus und in Transkaspien, in Persien und in Aegypten und an verschiedenen Stellen Nord-Amerikas. England weist bei Neu-Castle, Deutschland weist geringe Mengen Ozokerit bei Wettin in der Provinz Sachsen und in Ostfriesland auf.

Das Erdwachs findet sich in Galizien im Miocän-Salzthon und bildet hierselbst die Ausfüllungsmasse von Klüften und Spalten, aus denen es beim Abbau durch Pressung der darauf lagernden Gesteinsmassen oftmals mit grosser Gewalt gleich einer teigartigen Masse herausgepresst wird.

Ohne Zweifel existirt zwischen Erdwachs und Erdöl eine sehr nahe genetische Beziehung; ersteres kann als Verdampfungsrückstand des letzteren betrachtet werden. Die Consistenz ist sehr wechselnd, meist wachsartig, findet es sich jedoch vom dünnteigigen bis fast steinharten Zustand in dem Lager von Boryslav vor. Demgemäss ist auch der Schmelzpunkt sehr verschieden, bei den gewöhnlichen Sorten liegt er zwischen 55 und 75°; ebenso schwankt das spec. Gew. zwischen 0·845 und 0·930 und die Farbe von hellgelb bis dunkelbraunschwarz. Der Geruch erinnert bei den weichen Sorten an Erdöl, die harten sind theilweise ganz geruchlos. Gewisse dunkelbraune, asphaltreiche, dabei aber minderwerthige Sorten riechen empyreumatisch. Es ist in Benzol, Terpentinöl, Petroleum leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aether und kann durch letztere Flüssigkeiten aus seiner Lösung in ersteren wieder ausgeschieden und auf diese Weise gereinigt werden.

Erdwachs verschiedener Fundstätten zeigte die folgende Elementar-Zusammensetzung:

	Boryslav	Moldau		New-Castle.
C	84·94	84·43	84·61	85·18
H	14·87	13·79	15·15	14·06

Nach diesen und anderen zahlreichen Analysen, sowie nach seinem chemischen Verhalten unterliegt es keinem Zweifel, dass der Ozokerit im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} besteht, welche Glieder dieser Reihe jedoch vorliegen, muss vorerst noch dahingestellt bleiben. Nach den Untersuchungen Zaloziecki's (145) hat es den Anschein, dass der Ozokerit theilweise feste Normal-Paraffine (Pyroparaffin, s. bei Erdöl) enthält, daneben je-

doch auch isomere Modifikationen, feste Proto-Paraffine, welch' letztere erst bei der Destillation in die ersteren übergehen unter gleichzeitiger Abspaltung von flüchtigeren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen, eine Annahme, die mit dem thatsächlichen Verhalten des Ozokerits bei der Destillation allerdings übereinstimmt; denn auch wenn man völlig reinen, harzfreien Ozokerit destillirt, geht neben festen Paraffinen stets ein erhebliches Quantum Oel über. Die weniger krystallisationsfähigen Protoparaffine bilden die Ursache der eigenthümlichen Erscheinung, dass der Ozokerit trotz Anwesenheit erheblicher Mengen normalen Paraffins wenig oder gar nicht krystallinisch ist. Die Anwesenheit krystallisirten Paraffins lässt sich durch oftmals wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Amylalkohol darthun. Das anfänglich amorph erscheinende Ceresin (gereinigter Ozokerit) wird bei jedesmaliger Wiederausscheidung aus heissem Amylalkohol krystallinischer, bis schliesslich nach zehnmaligem Umkrystallisiren ein Produkt entsteht, welches von normalem, gewöhnlichem Paraffin nicht mehr zu unterscheiden ist. Selbstverständlich bleiben die Proto-Paraffine in den Mutterlaugen.

Auch Beilstein und Wiegand (146) haben aus Ozokerit der Insel Tscheleken (Caspisee) durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol krystallisirtes Paraffin dargestellt. Nach wiederholter Behandlung resultirt ein Kohlenwasserstoff in glänzenden Krystallen, »Leken«, welcher constant bei 79° schmilzt und das spec. Gew. 0·93917 besitzt; C = 85·23 und 85·1, H = 14·72 und 14·57, er steht also zwischen C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}.

Dieselben Chemiker zeigten, dass sich aus dem Ozokerit durch Aether eine kleine Menge Oel extrahiren lässt, welches bei 86·13 % C und 13·70 % H erheblich kohlenstoffreicher als Leken ist. Spec. Gew. des Oeles 0·8450.

Unterwirft man Erdwachs der Destillation, so destillirt eine Masse über, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und aus einem Gemisch von Oelen und Paraffin besteht. Je nach Abstammung und Art und Weise der Destillation sind die Mengen von Oel und Paraffin relativ verschieden. Nach Petersen (147) liefert Erdwachs von Baku bei der Destillation 81·8 % eines Gemisches von Paraffin und Oel, Erdwachs von Boryslav nach Merz (148) (I. = dunkelgelbe, II. = schwarzbraune Varietät):

	I.	II.
Leichte Essenzen (0·710—0·750) . .	4·32	3·50
Leuchtöl (0·780—0·820)	25·65	27·83
Schmieröle (0 895)	7·64	6·95
Paraffin	56·54	52·27
Cokes	2·85	4·63
Verluste	3·00	4.83

Methoden zur Beurtheilung der Qualität des Erdwachses sind von Sauerlandt (149) und von B. Lach (150) beschrieben.

Die Gewinnung des Erdwachses geschieht in Boryslav und dessen Umgebung entweder nach der älteren Methode durch Niedertreiben senkrechter Schachte und Ausschlagen der Einschlüsse von Erdwachs, auf welche man in gewissen Tiefen stösst, oder aber nach der neueren Methode durch regulären Bergbaubetrieb, indem man von den senkrechten Schächten aus horizontale Querschläge errichtet und von diesen aus beiderseits die erdwachsreichen Stellen abbaut. Schon unter Tag werden die besseren Stücke von den tauben getrennt und nur erstere kommen zur Förderung.

Ausschmelzen des Rohwachses. Es kommt jetzt darauf an, das Erdwachs von dem anhaftenden Thon und sonstigem Gestein zu trennen, was in der Hauptsache durch Ausschmelzen geschieht. Das Rohwachs wird zunächst sortirt und die grossen besseren Stücke werden als Klaubwachs herausgelesen. Das Uebrige wirft man in Wasser; was oben auf schwimmt, ist Waschwachs, im Bodensatz, dem sogen. Waschlep, stecken noch ca. 1—1½ % Wachs. — Klaubwachs und Waschwachs schmilzt man mit wenig Wasser in grossen, offenen, eisernen Kesseln über freiem Feuer, wobei sich die Verunreinigungen zu Boden setzen. Das gute Schmelzwachs wird abgeschöpft und in abgestutzten Kegelformen von 25—50 Kilo erstarren gelassen, es bildet nun das Handelsprodukt. Der noch 6—12 % Ozokerit enthaltende Bodensatz, »Schmelzlep«, wird ebenso wie der Waschlep durch Extraction mit Benzin erschöpft (151). Die Extraction geschieht mittelst Ligroin und Benzin in, aus meistens 12 cylinderförmigen Extractionsapparaten bestehenden Batterieen nach dem Princip der systematischen Auslaugung. Die Lösungen werden durch Dampf in mit Kühlschlangen versehenen Destillirblasen vom Lösungsmittel befreit und das rückständige Ozokerit, wie das durch Ausschmelzen gewonnene weiter behandelt.

Die in den Extractionsgefässen verbleibenden, mit Ozokeritlösung durchsetzten Rückstände werden in Destillirblasen vom Lösungsmittel befreit und dann aus demselben das Erdwachs ausgeschmolzen. Schmelzwachs hat einen zwischen 56—70° C schwankenden Schmp. Für die Paraffinfabrikation sind die niedrigst schmelzenden Sorten die besten.

Gewinnung des Paraffins aus Erdwachs durch Destillation. Das rohe, hellgrün bis braun gefärbte Schmelzwachs liefert beim Destilliren mit überhitztem Wasserdampf.

1. Leichtsiedende, flüssige Kohlenwasserstoffe = 3—7 %.
2. Paraffin (Schmp. 60—70°) = 55—70 %.
3. Wachsharz mit höherem Schmpelzpunkt als Paraffin = 15—20 %.
4. Brandharze } 27—30 %.
5. Cokes }

Bis zur Mitte der 70er Jahre wurde der grösste Theil des Ozokerits auf Paraffin verarbeitet, während heute sehr beträchtliche Mengen als Ceresin direct Verwendung finden. Die Gewinnung von Paraffin aus diesem Material (152) geschah früher durch Destillation über freiem Feuer, eine Methode, welche jetzt wegen der dabei stattfindenden starken Zersetzung fast ganz verlassen ist. Man arbeitet heute fast allgemein nach der von Ramdohr vorgeschlagenen Methode mit überhitztem Wasserdampf. Man destillirt aus einem stehenden, schmiedeeisernen, 1500—2000 Kilo fassenden Cylinder mit nach innen gewölbtem, angenietetem Boden und flachgewölbtem Deckel. Der Deckel ist versehen mit Mannloch, gusseisernem Helm, bis auf den Boden gehendem und sich hier vielfach verzweigendem Dampfkochrohr, sowie mit einem Rohre zur Aufnahme des Pyrometers. Die Einmauerung der Blase ist derartig, dass die Flamme den Kesselboden möglichst gleichmässig bespült. Die Destillation einer Füllung nimmt 12 Stunden in Anspruch, der in der Blase verbleibende Destillationsrückstand wird in heissem noch flüssigem Zustande durch den Hahn abgelassen, ausgeschöpft oder mittelst Dampfdruck ausgedrückt. — Der zur Destillation nothwendige Dampf wird in einer 30—40 Meter langen, aus 15 Centim. starken eisernen Gasröhren gebildeten, stehenden Schlange, welche durch direktes Feuer geheizt wird, überhitzt.

Zur Verdichtung des Destillats lässt man dasselbe zunächst einen stehend oder liegend, aus 10—15 Centim. starken Gasröhren montirten Luftkühler, und eine in Wasser stehende Kühlschlange durchstreichen, in welch letztere man bisweilen noch kaltes Wasser einspritzt, das nachmalig in einer Florentiner Flasche wieder vom Destillat geschieden wird.

Als Destillat resultiren ca. 5 % Benzin, 15—20 % Leuchtöl, 15 % Blauöl, 50 % Paraffinmasse. Bricht man mit der Destillation ab, nachdem das Leuchtöl übergetrieben ist, und reinigt

den in der Blase verbleibenden Rückstand durch Säure und Alkali, bezw. Entfärbungsmittel, so erhält man Vaselin. Dieses Produkt geht erst beim Destilliren in das krystallinische Paraffin über.

Will man bessere Sorten Paraffin erzielen, so wird nun durch Schleudern oder Pressen das Oel aus dem Destillat, Blauöl und Paraffinmasse, entfernt und nun das Paraffin gereinigt. Bisweilen wird aber das ganze Destillat mit den darin steckenden Oelen entfärbt und liefert so ein Rohparaffin von 57—60° Schmelzpunkt, welches etwa den nach der alten Methode erhaltenen Paraffin-Schuppen entspricht und später mit Benzin zusammengeschmolzen, nach dem Erstarren gepresst, abgeblasen, geschönt und filtrirt wird.

Soll das Rohparaffin direkt entfärbt werden, so muss man bei der Fractionirung der Destillate nur die nach den leichten Oelen übergehenden 50—65% nehmen, während der Rückstand einer wiederholten Destillation unterworfen wird. Das entwässerte, alsdann mit Schwefelsäure behandelte Paraffin wird mit Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstand) heiss behandelt, geschönt und filtrirt. Es ist noch ölhaltig und deshalb nicht transparent, kann aber zu vielen Zwecken direct verwendet werden. — Die aus dem Rückstande gewonnenen Destillate liefern bei wiederholter Destillation Paraffinmassen, welche, wie die bei der trockenen Destillation erhaltenen, weiter verarbeitet werden.

In einer vom Ref. eingesehenen Fabrik geschieht die Verdichtung der Dämpfe des mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf übergetriebenen Ozokerites in 5 aufeinander folgenden, grossen, U-förmigen Condensatoren, deren jeder von einem mit Wasser gefüllten Kühlmantel umgeben ist; unten an jedem Rohr befindet sich der Abfluss für die condensirte Paraffinmasse. Diese Einrichtung bietet, da die Paraffinmassen mit Entfernung des Condensators vom Destillirkessel immer weicher werden, die Möglichkeit, durch Mischung Paraffin von beliebigen Schmelzpunkten zu erzeugen.

Die Ausbeute an Paraffin beträgt 55—70% vom Gewicht des Erdwachses.

Durch nachträgliche Behandlung des Paraffins in besonderen Kesseln mit überhitztem Wasserdampf, wobei leichter flüchtige Theile übergehen, lässt sich das Paraffin härten. Die Operation geschieht vor der chemischen Reinigung und lässt ein Paraffin mit Schmelzpunkt bis zu 75° und darüber erzielen.

Ueber das specifische Gewicht von Ozokerit-Paraffinen hat SAUERLANDT (153) eine Untersuchung veröffentlicht, welche die folgenden Resultate ergab:

Paraffin-Schmelzpunkt	spec. Gew. bei 20°
56°	0·912
61°	0·922
67°	0·927
72°	0·935
76°	0·939
82°	0·943

Da das Paraffin aus Braunkohlentheer nach M. ALBRECHT (154) bei 56° Schmelzpunkt zu 0·912 gefunden wurde, scheinen hier identische Massen vorzuliegen.

Verarbeitung des Erdwachses auf Ceresin. Erheblich grössere Mengen des galizischen Ozokerits werden schon seit Jahren auf Ceresin als auf Paraffin verarbeitet. Der ganze Process beruht auf einer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Trennung von den gebildeten und ausgeschiedenen Säureharzen und Bleichen durch Behandlung mit Thierkohle oder Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände). Hier entsteht sonach ein Produkt, welches im Wesentlichen und zum Unterschiede von den festen Produkten der Destillation lediglich als ein gereinigtes Erdwachs zu betrachten ist, und nach den oben angeführten Untersuchungen ZALOZIECKI's liegt in dem Produkte, gewöhnlich Ceresin genannt, eine Mischung von krystallisirtem Pyro-Paraffin und nicht oder schwer krystallsirbarem Proto-Paraffin vor, welch letzteres auch die krystallinische Beschaffenheit der Gesammtmasse beeinträchtigt. In der That besitzt auch das Ceresin muschligen

Bruch und hat dem äusseren Ansehen nach, worauf auch sein Werth beruht, die grösste Aehnlichkeit mit Bienenwachs.

Man hat im Allgemeinen zwei Darstellungsmethoden des Ceresins zu unterscheiden, bei der einen, nur noch in manchen kleinen Fabriken gebräuchlichen, wird der Ozokerit bei niederer Temperatur, 100—120°, bei der anderen bei höherer Temperatur, 160—200°, mit Schwefelsäure behandelt. Das erstere Verfahren hat den grossen Nachtheil, dass die gebildeten Nebenprodukte, als Sulfosäure und Säureharze, so innig mit dem Wachs vermischt bleiben, dass ihre Ausscheidung grosse Schwierigkeiten bereitet, und zur Anwendung von Natronlauge und Verseifung der gelösten Sulfosäuren unter Zusatz von etwas Stearinsäure oder einer Fettsubstanz geschritten werden muss, wodurch mit den in dem geschmolzenen Wachs gebildeten Seifenflocken auch die sonstigen in demselben noch suspendirten Verunreinigungen niedergeschlagen werden.

Lässt man die Schwefelsäure bei höherer Temperatur einwirken, so erreicht man weitergehende Zersetzung der sauerstoffhaltigen, asphalt- und harzartigen Verunreinigungen unter Ausscheidung von Kohle und Entwickelung grosser Massen schwefliger Säure, welch letztere ohne Zweifel ebenfalls bleichend auf das Endprodukt einwirkt. Folge davon ist, dass man festere, leichter sich ausscheidende Nebenproducte erhält und dass das gebleichte Wachs viel heller ist.

Zaloziecki (155) hat nachgewiesen, dass eigenthümlicherweise durch Einwirkung der Schwefelsäure bei höherer Temperatur etwas mehr Ceresin gebildet wird als bei niederer, die Ausbeuten betrugen:

	I.	II.
bei 160°	68·55	69·70 %
„ 170°	69·79	69·10 %
„ 180°	68·68	69·37 %
„ 190°	69·17	69·37 %
„ 200°	71·86	71·08 %

und erklärt dies dadurch, dass die zuerst gebildeten Sulfosäuren bei höheren Temperaturen in Säuren und Harze etc. dissociiren, so dass aus letzterem durch Zersetzung Kohlenwasserstoffe entstehen können. Die betreffende Differenz zu Gunsten höherer Temperatur wird noch grösser, wenn man berücksichtigt, dass der Verlust durch Erhitzung und Verdampfung des Wachses bei höherer Temperatur erheblich grösser ist als bei niederer, was Zaloziecki ebenfalls durch Versuche erhärtet.

In einer vom Ref. eingesehenen, grossen Ceresinfabrik wird nach folgendem Verfahren gearbeitet. In gusseisernen Schalen mit hoher Blechzarge wird das Erdwachs behufs Entfernung des Wassers und der leichtflüchtigen, riechenden Oele einige Zeit bis auf 130° erhitzt, je nach Qualität des Wachses 14—25 % Schwefelsäuremonohydrat zugesetzt und dann das Ganze auf 180—200° gebracht und erhalten, bis der Geruch nach schwefliger Säure nahezu verschwunden ist. Für guten Abzug der Dämpfe durch Qualmfänge über den Kesseln ist selbstverständlich Sorge zu tragen. Nachdem man mit dem Erhitzen aufgehört hat, klärt sich das Ceresin rasch ab, wird abgeschöpft und stellt nun halbgebleichtes Wachs oder »gelbes Ceresin« dar. Für gewöhnliche Zwecke ist dies schon genügend gereinigt und kommt so theilweise in den Handel, meist jedoch wird es in einen zweiten Kessel übergeschöpft und ein zweites Mal mit Schwefelsäure, nur mit weniger als das erste Mal, behandelt. Zu dieser Masse wird dann direkt das gut getrocknete Entfärbungspulver zugestzt, dabei weiter erhitzt und gerührt. Schliesslich wird durch Papierfilter, welche in einem Dampfkasten erhitzt sind, filtrirt und das klar

abgelaufene Ceresin in Platten, Scheibenformen, gegossen. Das Produkt ist das „weisse Ceresin“. Nur in seltenen Fällen und zur Herstellung einer ganz besonders feinen Waare wird noch ein drittes Mal mit Schwefelsäure bezw. ein zweites Mal mit Entfärbungspulver behandelt.

Die bei diesem Verfahren in grosser Menge entstehenden, kohligen Rückstände werden in cylindrischen Behältern mit Siebboden-Einsatz mittelst gespanntem Dampf abgedämpft und ausgepresst. Damit die durch die erste Behandlung mit Schwefelsäure entstehenden, theerigen Massen die nöthige Festigkeit erlangen, werden sie vor dem Pressen mit Kohlenpressrückständen einer vorhergehenden Operation vermischt. Die aus den Dämpfern resultirenden Massen enthalten noch ca. 40 % Ceresin, und dieses wird schliesslich durch das methodische Auslaugeverfahren von HAECHT's mittelst Benzin extrahiert und nach Verdampfen und Wiedergewinnung des Benzins ausgebeutet. Die Extracteure bestehen aus grossen Cylindern, in welche flache mit den Rückständen beschickte Siebe übereinander eingestellt sind. Die Benzindämpfe durchdringen die lose ausgebreiteten Massen, sättigen sich mit Ceresin und unten läuft continuirlich die gebildete Lösung ab in eine Destillirblase, aus welcher das Benzin wieder übergetrieben und direct in die Extracteure geleitet wird, während man das Ceresin von Zeit zu Zeit aus der Blase abzieht.

Auch die Schmelzrückstände, welche beim Ausschmelzen des rohen Erdwachses hinterbleiben, können auf solche Weise verarbeitet werden.

Als Maximalausbeuten dürfen 80—85 % an gelbem, oder 70—75 % an weissem Ceresin gelten.

Neuere Verfahren bezwecken mit Ersparung an Schwefelsäure, geringere Verluste durch den Process des Säuerns zu erreichen. H. UJHELY, welcher sich um die Einführung der Ceresin-Industrie ohne Zweifel grosse Verdienste erworben hat, ist auch hier vorausgegangen, indem er ein Verfahren inaugurirte, wobei das vorher mit Entfärbungspulver zusammengeschmolzene Erdwachs direkt in Benzin gelöst, in Gestalt dieser Lösung vollständig entfärbt und in Ceresin umgewandelt wird. Durch Destillation gewinnt man das Benzin wieder, das Ceresin bleibt rein weiss in der Blase zurück. Aehnlich ist das Verfahren von JACOBS, nur wird dabei der rohe Ozokerit zuerst durch Schmelzen mit etwas Schwefelsäure gereinigt, dann in Benzin gelöst und diese Lösung in liegenden Cylindern mit Rührwellen mittelst Entfärbungspulver gebleicht.

Das Verfahren von CHEMIN (156), bestehend in einer Behandlung des Erdwachses mit Schwefel und überhitztem Wasserdampf, dürfte keine Aussicht auf günstigen Erfolg bieten.

Das Ceresin zeigt in seinem äusseren Aussehen grosse Aehnlichkeit mit dem Bienenwachs, doch ist sein specifisches Gewicht nur 0·915—0·925, während Bienenwachs im Mittel 0·966 zeigt. Der Schmelzpunkt des Ceresins liegt in der Regel zwischen 65—80°, während Wachs bei 62—64° schmilzt.

Auch erstarrt Bienenwachs bei seiner Schmelztemperatur, Ceresin 3—4° unterhalb seines Schmelzpunktes. Auf dieses Verhalten sind verschiedene Verfahren zur Erkennung und Bestimmung von Ceresin und Bienenwachs basirt.

Die Hauptanwendung des Ceresins ist die als Surrogat für Wachs. Obgleich es für sich allein als Kerzenmaterial nur mit russender Flamme brennt, kann es zu Wachs, Stearin etc. in grosser Menge zugesetzt werden, ohne diese Eigenschaft zu übertragen. Ferner dient es als Matrizenmaterial, zum Imprägniren von Gyps-

figuren, zum Appretiren von Geweben, zur Herstellung des sogen. Ceresin- oder Ozokerit-Papiers, ein Ersatzmittel für Wachspapier zum Verpacken hygroskopischer oder nicht luftbeständiger Waaren. C. ENGLER. E. HERBST.

Molybdän.*) Geschichtliches. Die Alten bezeichneten mit *Molybdaena* (von μόλυβδος, Blei) verschiedene bleihaltige Substanzen, besonders Bleiglanz, welcher auch *Galaena* genannt wurde (1). Später galt der Name für gewisse, dem Bleiglanz ähnlich sehende Mineralien, besonders Graphit, auch *Plumbago* genannt, und Wasserblei. SCHEELE (2) stellte zuerst 1778 und 1779 den Unterschied zwischen diesen beiden Mineralien fest; er erhielt durch Erhitzen von Wasserblei — einem Molybdänsulfid — mit Salpetersäure eine weisse Erde von dem Charakter einer Säure und nannte dieselbe *acidum molybdaenae*. BERGMAN erklärte 1781 diese Erde für einen Metallkalk und konnte 1782 mittheilen, dass HIELM daraus das Metall isolirt habe (3). Ein anderes molybdänhaltiges Mineral, das Gelbbleierz, wurde nach einer Analyse von SALZWEDEL (1790) für wolframsaures Blei angesehen, bis KLAPROTH 1797 dasselbe richtig als molybdänsaures Blei erkannte (4).

---

*) 1) PLINIUS, Hist. nat. lib. 34, pag. 53. 2) SCHEELE, Opusc. 1, pag. 200. 3) HJELM, CRELL's Annal. Jahrg. 1790—1794. 4) SVANBERG u. STRUVE, Journ. pr. Chem. 44, pag. 256; 61, pag. 449. 5) WÖHLER, Ann. 94, pag. 255. 6) HEINE, Journ. pr. Chem. 9, pag. 177. 7) WÖHLER u. VON USLAR, Ann. 94, pag. 256. 8) LOUGHLIN, SILLIM. Amer. Journ. (2) 45, pag. 131; Jahresber. 1868, pag. 220; 1869, pag. 288. 9) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 702 u. 732; Bull. soc. chim. 10, pag. 152. 10) LIECHTI u. KEMPF, Ann. 169, pag. 344. 11) L. MEYER u. HAAS, Ber. 1873, pag. 991. 12) THALÉN, Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 242. 13) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 142. 14) L. MEYER, Ann. 169, pag. 360. 15) RAMMELSBERG Ber. 1877, pag 1776. 16) BLOMSTRAND, Journ. pr. Ch. 77, pag. 91. 17) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. 71, pag. 454. 18) ULLIK, Ann. 144, pag. 204, 227, 320; Wien. Akad. Ber. 60, pag. 295. 19) DEBRAY, Bull. soc. chim. 5, pag. 404. 20) MUTHMANN, Ann. 238, pag. 108. 21) BUCHHOLZ, SCHER. Journ. 9, pag. 485. 22) UHRLAUB, Jahresber. 1857, pag 197. 23) TUTTLE, Ann. 101, pag. 285. 24) MAURO u. PANEBIANCO, Gazz. chim. ital. 11, pag. 501. 25) BRAUN, Journ. pr. Chem. 89, pag. 125. 26) WÖHLER, Ann. 100, pag. 376. 27) BRUNNER, Jahresber. 1858, pag. 156. 28) EBERS, Ann. 83, pag. 215. 29) CHRISTL, DINGL. pol. Journ. 124, pag. 398. 30) PARMENTIER, Compt. rend. 92, pag. 1234; 94, pag. 213 u. 1713; Encyclopédie chim. t. 3, 8. cahier, pag. 13. 31) BERLIN, Journ. pr. Chem. 49, pag. 447. 32) UHRLAUB, POGG. Ann. 101, pag. 605. 33) BUFF u. WÖHLER, Ann. 110, pag. 275. 34) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 127, pag. 290. 35) MASCHKE, Zeitschr. anal. Chem. 12, pag. 384. 36) GMELIN-KRAUT's Handbuch der Chem. 2, pag. 170. 37) PARMENTIER, Compt. rend. 95, pag. 839. 38) GRAHAM, Compt. rend. 59, pag. 174. 39) DELAFONTAINE, Arch. scienc. phys. et nat. 23, pag. 9. 40) GENTELE, Journ. pr. Chem. 81, pag. 413. 41) KÄMMERER, Jahresber. 1872, pag. 260. 42) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 128, pag. 311. 43) DELAFONTAINE, Arch. scienc. phys. et nat. 30, pag. 235. 44) SCHULTZE, Ann. 126, pag. 49. 45) SONNENSCHEIN, Journ. pr. Ch. 56, pag. 302; Ann. 104, pag. 45. 46) EGGERTZ, Journ. pr. Chem. 79, pag. 496. 47) KÖNIG, Zeitschr. anal. Chem. 10, pag. 305. 48) LIPOWITZ, POGG. Ann. 109, pag. 135. 49) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 702; Ann. 108, pag. 256. 50) ZENKER, Journ. pr. Chem. 58, pag. 257 u. 486; Jahresber. 1853, pag. 355. 51) RAMMELSBERG, Ber. 1877, pag. 1776. 52) H. ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 26. 53) KNOP, Chem. Centralbl. 1857, pag. 691 u. 861. 54) RICHTER, DINGL. polyt. Journ. 199, pag. 183. 55) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 9, pag. 538. 56) PÜTTBACH, Ann. 201, pag. 123. 57) DEBRAY, Compt. rend. 46, pag. 1101. 58) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 18, pag. 21. 59) GLADSTONE, Chem. News 2, pag. 99; Jahresber. 1869, pag. 160. 60) BERZELIUS, Ann. chim. phys. (2) 29, pag. 369. 61) BERZELIUS, POGG. Ann. 83, pag. 262. 62) KRÜSS, Ann. 225, pag. 1. 63) BODENSTAB, Journ. pr. Chem. 78, pag. 186. 64) UELSMANN, Ann. 116, pag. 125. 65) TUTTLE, Ann. 101, pag. 285. 66) WÖHLER u. RAUTENBERG, Ann. 109, pag. 374. 68) v. D. PFORDTEN, Ber. 15, pag. 1925. 69) MUTHMANN, Ann. 238, pag. 112.

Vorkommen. Die wichtigsten, natürlich vorkommenden Molybdänverbindungen sind die genannten, der Molybdänglanz oder Wasserblei, MoS_2, welches in blättrigen oder derben Massen von bleigrauer Farbe und geringer Härte in Cumberland, Norwegen, Sachsen, Corsica u. s. w. gefunden wird, und das Gelbbleierz, $PbMoO_4$, im jüngeren Uebergangskalkstein bei Bleiberg in Kärnten, Partenkirchen u. s. w. Seltener sind Molybdit, MoO_3, in Tirol, Schweden, Chile, Ilsemannit oder blaues Molybdänoxyd, Mo_3O_8, **Molybdänuran**, Molybdäferrit, $FeMoO_4$, und Pateraït, $CoMoO_4$. Manche Roheisen und Schlacken enthalten nach WÖHLER (5) Molybdän; die Eisensauen vom Verschmelzen des Mansfelder Kupferschiefers haben nach HEINE (6) einen Gehalt von 9 bis 28 % Molybdän.

Darstellung. Um metallisches Molybdän zu gewinnen, reducirt man Molybdäntrioxyd, Ammoniummolybdat oder irgend ein Molybdänoxyd mit Wasserstoff bei starker Rothglühhitze. Auch durch Reduction der Molybdänchloride mittelst Wasserstoffs in einer Glasröhre haben WÖHLER und v. USLAR (7) das Metall erhalten. Dasselbe legt sich an die Glaswand als glänzender hellstahlfarbiger Metallspiegel, der nach innen ein mattes Zinnweiss zeigt.

LOUGHLIN (8) hat Molybdäntrioxyd (2 Thle.) mit 3 Thln. Cyankalium im Tiegel erhitzt. Das so erhaltene Metall zeigte das Vol.-Ger. 8·56.

Ganz reines Molybdänmetall hat DEBRAY (9) folgendermassen dargestellt. Molybdänsäure (Molybdäntrioxyd) wurde in einem Platinrohr sublimirt; das in einem Porcellangefässe sublimirte enthält immer etwas Kieselsäure und Thonerde. Um das sehr voluminöse Trioxyd compacter zu erhalten, wird es in molybdänsaures Ammoniak umgewandelt, welches Salz dann geglüht wird. Das Trioxyd wird nun in einer Glasröhre bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome zu rothem, nicht flüchtigem Oxyd reducirt. Die Reduction wird in einem Porzellanrohr bei sehr hoher Temperatur mittelst Wasserstoffs vollendet, d. h. bis kein Wasser mehr entwickelt wird. Bei dieser Temperatur greift indessen das Molybdän das Porzellan an und reducirt es; man muss deshalb dasjenige Metall, welches in Berührung mit Porzellan war, beseitigen oder die Reduction in Porzellanschiffchen ausführen, welche mit Platin ausgekleidet sind. Auch darf man keine Korkstopfen bei dem Apparat verwenden, da bei etwaiger Verkohlung des Korkes das Molybdän aus den Gasen Kohlenstoff aufnehmen kann. Nur bei einer Temperatur, bei welcher das Porzellan weich wird, ist die Reduction vollständig.

Man kann die Reduction der Molybdänoxyde in einem Kohlentiegel bei sehr hoher Temperatur ausführen; aber dann enthält das Metall immer Kohlenstoff, und man erhält einen silberglänzenden Regulus, der bei einer Temperatur schmilzt, bei welcher reines Molybdän nicht schmelzbar ist. Auch die sauren Alkalimolybdate können in einem Kohletiegel reducirt werden. HIELM, sowie BUCHHOLZ haben auf diese Weise halbgeschmolzene Metallkörner erhalten.

Nach LIECHTI und KEMPE (10) kann man das langdauernde, starke Glühen der Molybdänoxyde im Wasserstoffstrom umgehen, indem man der unvollständig reducirten Masse die Sauerstoffverbindungen mittelst Chlorwasserstoffs entzieht. Es bildet sich dann eine Verbindung von Molybdäntrioxyd mit Chlorwasserstoff, $MoO_3 \cdot 2HCl$, welche sich verflüchtigt, während reines Metall zurückbleibt. Denselben Weg haben L. MEYER und HAAS eingeschlagen (11).

Das Molybdän stellt sich gewöhnlich in Form eines grauen Metallpulvers dar, welches die Elektricität leitet. In ganz reinem Zustande ist es nach DEBRAY unschmelzbar. Bei Anwendung der Knallgasflamme und eines mit Kalk umkleideten Kohletiegels hat derselbe unter einer Schicht von Thonerdekalk als Schmelzmittel einen silberglänzenden Regulus erhalten, welcher Glas und Topas leicht ritzte, und mittelst Stahl oder Borpulver nicht polirt werden konnte, und dessen Dichtigkeit 8·6 war. Das Metall erwies sich aber nicht als reines Molybdän, sondern enthielt 4—5 % Kohlenstoff. Das Volumgewicht verschiedener Proben Molybdän wird zwischen 7·5 (HIELM) und 8·6 (DEBRAY) angegeben, die specifische Wärme zu 0·07218 (REGNAULT) und 0·0659 (DULONG und PETIT). Nach VERDET

ist das Molybdän magnetisch. In Wasserstoffgas oder im Knallgasgebläse erhitzt, giebt das Molybdän kein Spectrum, wohl aber mittelst des elektrischen Funkens. Das Spectrum ist von THALÉN (12) untersucht worden; es zeigt Linien im Orange, Gelb, Grün, Blau und Indigo. Die hellsten Linien sind im Orange von der Wellenlänge 6029 und 5888, im Gelb 5569, 5532 und 5505 Milliontel Millim.

Das Atomgewicht wird nach älteren Bestimmungen von BERZELUS, H. ROSE, SVANBERG und STRUVF, BERLIN ziemlich verschieden, zwischen 90 und 100 angegeben. DUMAS (13) bestimmte es durch Reduction des Molybdänoxyds zu 95·65; ähnliche Zahlen giebt DEBRAY. Aus LICHTI und KEMPÉ's Analysen des Molybdändichlorids berechnet L. MEYER (14) im Durchschnitt 95·98, aus deren Analysen des Molybdäntetrachlorids 95·89, aus der des Molybdänpentachlorids 95·92; RAMMELSBERG (15) fand durch Reduction des Molybdäntrioxyds 96·18. L. MEYER und SEUBERT geben als wahrscheinlichste Zahl 95·9.

In seinen Verbindungen verhält das Molybdän sich zwei-, vier-, sechs- und achtwertig.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert das Molybdän sich nicht an der Luft; bei dunkler Rothgluth oxydirt es sich zunächst zu braunem Oxyd, sodann zu blauem Oxyd; in höherer Temperatur oxydirt es sich zu weissen Krystallen von Molybdänsäure. Das Metall wird weder von verdünnter Schwefelsäure noch Salzsäure, auch nicht von Fluorwasserstoffsäure angegriffen; concentrirte Schwefelsäure bewirkt unter Entwicklung von schwefliger Säure die Bildung von blauem Molybdänbioxyd. Salpetersäure löst das Metall mit Leichtigkeit. Wenn letzteres dabei vorherrscht, so bildet sich Molybdännitrat, bei überschüssiger Salpetersäure scheidet sich Molybdänsäure aus. Königswasser und ebenso ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken Lösung. Verdünnte Kalilauge wirkt selbst in der Wärme nicht auf das Metall ein; schmelzendes Kalihydrat oxydirt es langsam unter Wasserstoffentwicklung. Auch schmelzender Salpeter greift es an unter Bildung von Kaliummolybdat. Wasserdampf wird bei hoher Temperatur durch Molybdän zersetzt, indem sich verschiedene Molybdänoxyde bilden. Brom und Chlor vereinigen sich direct mit Molybdän, bei Gegenwart von Luft zu Oxybromiden bezw. Oxychloriden; Joddampf ist ohne Einwirkung; Chlorwasser oxydirt das Metall.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Molybdänoxydul, MoO, entsteht nach BLOMSTRAND durch Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Molybdänbromür. Es ist ein schwarzer Körper, ist aber nicht näher untersucht worden.

Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3. BERZELIUS erhielt diesen, von ihm als Oxydul angesehenen Körper durch Lösen eines Molybdänsäuresalzes in wenig Wasser, Zusatz von Salzsäure, bis der Niederschlag sich wieder aufgelöst hatte, und Zusatz von Zink. Infolge der Reduction wird die Flüssigkeit blau, dann rothbraun, dann dunkel und enthält dann Zinkchlorid und Molybdänchlorid. Alkalien oder Ammoniak fällen aus derselben flockiges Molybdänhydroxyd, welches mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wird. Nach BLOMSTRAND (17) kann man die letzten Spuren Zinkoxyd nur durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernen. Das ausgewaschene Hydroxyd muss zwischen Papier ausgepresst und im Vacuum getrocknet werden. Frisch gefällt ist das Oxyd schwarz; während des Auswaschens wird es infolge von Oxydation heller. Statt durch Zink kann man, um eine Verunreinigung durch Zinkoxyd zu vermeiden, die Reduction mit Hilfe von Natriumamalgam ausführen.

Das Molybdänhydroxyd, $Mo_2(OH)_6$, kann durch gelindes Erwärmen im luftverdünnten Raum anhydrisch werden. Wenn man nach Austreibung des Wassers fortfährt im Vacuum zu erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth, so tritt eine lebhafte Feuererscheinung ein, wobei das Oxyd pechschwarz wird. Es ist dann nicht mehr löslich in Säuren. Zinkhaltiges Ozyd zeigt diese Deflagration nicht. An der Luft erhitzt verbrennt das Oxyd leicht zu Molybdänsäureanhydrid. Es ist in den Alkalien, Ammoniak und den Carbonaten der fixen Alkalien unlöslich; kohlensaures Ammoniak löst es in der Kälte; beim Erhitzen der Lösung wird es wieder ausgeschieden. Säuren lösen das Hydroxyd nur schwierig auf; das Oxyd ist noch schwerer löslich, das geglühte Oxyd garnicht. Die Salze sind dunkelgrau bis schwarz, auch die Lösungen sind schwarz, bei Gegenwart von freier Säure dunkelpurpurn und fast undurchsichtig. Sie sind an der Luft nicht so leicht oxydabel wie die Bioxydsalze, sodass man die Lösungen eindampfen kann.

Molybdänbioxyd, MoO_2, entsteht durch gelindes Glühen von Molybdän oder Molybdänoxyd an der Luft, ferner durch Reduction von Molybdänsäure oder molybdänsaurem Quecksilberoxydul durch trockenen Wasserstoff, ebenfalls bei niedriger Temperatur.

Bucholz (21), der Entdecker des Molybdänbioxyds, hat zu dessen Darstellung das Ammoniummolybdat benutzt, das in einem hessischen Tiegel einer hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Die krystallinischen, kupferglänzenden Blätter enthalten indessen immer Molybdänsäure, die man allerdings entfernen kann, und sind auch stickstoffhaltig. Nach dem Verfahren von Berzelius erhitzt man rasch ein Gemenge von Natriummolybdat und Salmiak im bedeckten Tiegel, bis keine Salmiakdämpfe mehr entweichen. Mittelst heissen Wassers wird aus der erkalteten Masse Kochsalz ausgezogen und durch schwache Kalilauge etwas Molybdänsäure entfernt. Das ein braunschwarzes, glänzendes Pulver bildende Molybdänbioxyd enthält indessen, wie das nach dem vorhergehenden Verfahren dargestellte, Wasserstoff und Stickstoff [Uhrlaub (22), Tuttle (23)].

Muthmann (20) empfiehlt, 8 Thle. gewöhnliches Ammoniummolybdat, 7 Thle. Molybdänsäure, 14 Thle. Kaliumcarbonat und 7 Thle. Borsäure zusammenzuschmelzen. Nach dem Erkalten zeigt sich ein von Molybdänoxydkrystallen durchsetzter Kuchen, aus welchem sich jene durch Auskochen mit Wasser gewinnen lassen. Mauro und Panebianco (24) geben an, das Dioxyd durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure, Natriumcarbonat und Borsäure erhalten zu haben. Dies ist indessen nur möglich, wenn die Molybdänsäure, was bei dem Handelsprodukt meistens der Fall ist, Ammoniak enthielt.

Nach Svanberg und Struve (4) erhält man das Bioxyd in Form eines glänzenden, braunen Pulvers, wenn man Natrium- oder Kaliumtrimolybdat im Wasserstoffstrom lebhaft glüht und das Product mit Wasser auswäscht. Es bildet sich dabei neutrales Molybdat und Molybdänbioxyd,

$$Na_2O \cdot 3MoO_3 + 2H_2 = NaO \cdot MoO_3 + 2MoO_2 + 2H_2O.$$

Ullik (18) hat es durch Schmelzen von Natriummolybdat, dem $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Zink in kleinen Portionen zugesetzt wurde, dargestellt. Die erkaltete Masse wird abwechselnd mit kochender Natronlauge und Salzsäure behandelt. Nach schliesslichem Auswaschen mit Wasser bleibt das Bioxyd in Form dunkelblauvioletter Prismen von schönem Metallglanz zurück. Ein grauschwarzes Pulver, welches man denselben beigemengt findet, ist nicht, wie Ullik meinte, verunreinigendes Blei, sondern nach Muthmann (20) eine Verbindung von Molybdänoxyd und Zinkoxyd.

Nach DEBRAY (19) entsteht das Bioxyd durch Erhitzen von Molybdänsäure in einem Gasgemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd, welches man durch Zersetzen von Oxalsäure mittelst Schwefelsäure erhält.

Das Molybdänbioxyd ist unlöslich in Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure. Salpetersäure oxydirt es leicht zu Molybdänsäure; ebenso wird es durch schmelzendes Kalihydrat allmählich unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Kaliummolybdat oxydirt. Chlorgas verwandelt es schon bei niedriger Temperatur in sublimirendes Molybdänoxychlorid, MoO_2Cl_2.

Molybdänbioxydhydrat, $Mo(OH)_4$, entsteht nach BERZELIUS, wenn man metallisches Molybdän in Pulverform mit einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in einer andern Säure, vorzugsweise Salzsäure, digerirt, bis die anfangs blaue Lösung dunkelroth geworden ist; aus dieser wird das Hydrat mittelst Ammoniaks ausgefällt. Oder man löst das durch Einwirkung von Chlor aus Molybdän erhaltene Molybdänpentachlorid in Wasser und fällt die Lösung mit Ammoniak. Das so erhaltene Hydrat zeigt die rothbraune Farbe des Eisenhydroxyds. Es ist in Wasser etwas löslich mit rother Farbe; durch Zusatz von Salzen wird es aus der Lösung wieder gefällt. Nach BRAUN (25) wird es durch Kaliumrhodanat ebenso blutroth gefärbt, wie Eisenoxydlösungen. Längere Zeit in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt, wird es gelatinös wie das lösliche Eisenoxydhydrat, mit welchem es also eine eigenthümliche Aehnlichkeit hat. An der Luft in feuchtem Zustande oxydirt es sich allmählich, es wird blau an der Oberfläche; Wasser löst auch diese blaue Verbindung, und man erhält eine grünliche Lösung. Das getrocknete Hydrat ist dunkelbraun bis schwarz und nicht mehr in Wasser löslich.

Das wasserfreie Bioxyd bildet keine Salze, das gefällte Hydrat löst sich aber, wenn auch schwierig, in Säuren. Man kann die Salze desselben auch durch Behandlung von Molybdän mit den betreffenden Säuren unter Zusatz von Salpetersäure darstellen, oder indem man Molybdän in Gegenwart von Molybdänsäure mit Säure digerirt, bis die dunkelblaue Färbung einer rothbraunen Platz gemacht hat. Die so dargestellten Salze sind schwarz, wenn sie wasserfrei sind; wasserhaltig sind sie roth und lösen sich in Wasser mit rothbrauner Farbe. Die an der Luft erwärmten Lösungen oxydiren sich leicht, indem sie blau werden. Durch Zink werden sie reducirt, indem sich Molybdänsesquioxydhydrat ausscheidet. Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit braunes Sulfid. Alkalien fällen braunschwarzes Bioxydhydrat; die kohlensauren Alkalien fällen ebenfalls Hydrat, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Ferro- und Ferricyankalium bringen einen braunen, im Ueberschuss der Reagentien löslichen Niederschlag hervor. Das phosphorsaure, arsensaure, borsaure, essigsaure und bernsteinsaure Salz des Bioxyds sind in Wasser unlöslich.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO^3. Dies ist das am besten untersuchte und wichtigste Oxyd des Molybdäns; es bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Molybdänverbindungen. Es wird gewöhnlich kurz als Molybdänsäure bezeichnet.

Um es aus dem natürlich vorkommenden Molybdänbisulfid darzustellen, reducirt man nach BERZELIUS das Mineral zu feinem Pulver, welches bei beginnender Rothgluth geröstet wird. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, hat man ein graugelbes Pulver, das unreine Trioxyd. Um es zu reinigen, löst man in Ammoniak und verdampft die filtrirte Lösung. Dabei scheiden sich anfangs einige Fremdstoffe ab, von welchen man filtrirt. Man dampft dann zur Krystallisation

ein. Die Krystalle von molybdänsaurem Ammoniak werden bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt. Dabei wird die Masse anfangs grau, dann braun, blau, hellgelb in der Wärme und nahezu weiss in der Kälte.

Wöhler (26) giebt an, das Molybdänsulfid in einer von einem Luftstrom durchstrichenen Glasröhre zu erhitzen, wobei das Molybdäntrioxyd in dem kälteren Theil der Röhre sublimirt. Brunner (27) hat die Verbindung in grösseren Mengen dargestellt, indem er das mit grobem Sand oder Bimstein vermischte Molybdänsulfid in einer eisernen Retorte glühte, die Masse mit Ammoniak behandelte, mit dem unlöslichen Rückstande wiederholt die vorige Operation ausführte und nun die ammoniakalische Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelammonium zur Trockne eindampfte, den Rückstand leicht glühte und von neuem mit Ammoniak behandelte, worauf dann aus der Lösung krystallisirtes Ammoniummolybdat gewonnen wurde. Nach Svanberg und Struve (4) erhält man ein sehr reines Product, wenn man den fein gepulverten Molybdänglanz (den von Lindas in Schweden, welcher an sich schon rein ist) röstet, mit Ammoniak behandelt und die Lösung, welche etwas Thonerde, Kupferoxyd und Phosphorsäure enthält, mit überschüssigem kohlensaurem Kalium versetzt und alles zur Trockne verdampft Der Rückstand wird geglüht und mit Wasser behandelt. Ungelöst bleiben etwas Thonerde und Kupferoxyd, die Lösung enthält molybdänsaures,, schwefelsaures, kohlensaures und phosphorsaures Kalium. Diese Lösung wird wiederum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit dem doppelten Gewicht Schwefel vermischt und in einem Tiegel erhitzt, bis kein Schwefeldampf mehr entweicht. Der Rückstand wird mit warmem Wasser, dann mit verdünnter warmer Potaschelösung gewaschen. Es bleibt fast ganz reines, schwarzes Molybdänbisulfid zurück; es muss beim Glühen im Platintiegel die Masse sich vollständig verflüchtigen. Dies Sulfid wird nach der angegebenen Methode oder durch Behandlung mit Salpetersäure in Molybdänsäureanhydrid umgewandelt.

Zur Bereitung des Molybdäntrioxyds aus dem natürlichen molybdänsauren Blei (Gelbbleierz) behandelt Ullik (18) das fein gepulverte Erz mit verdünnter Salzsäure, wodurch Carbonate und einige Oxyde entfernt werden, dann mit heisser concentrirter Salzsäure. Es bildet sich fast unlösliches Bleichlorid und gelöste Molybdänsäure. Wenn die filtrirte Lösung blau ist, so setzt man etwas Salpetersäure zu. Die zur Trockne gebrachte Masse wird gepulvert und mit Ammoniak behandelt. Die von Eisenoxyd, Thonerde und etwas basischem Bleichlorid getrennte Lösung wird mit etwas Ammoniumsulfhydrat versetzt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Ammoniummolybdat wird wie vorhin behandelt.

Ebers (28) behandelt das Gelbbleierz in grösseren Mengen mit concentrirter Schwefelsäure. Unter beständigem Rühren erhitzt man, bis sich Schwefelsäure entwickelt. Dann lässt man erkalten und setzt Wassser zu. Die vom Bleisulfat filtrirte Lösung ist blau. Man setzt etwas Salpetersäure zu und dampft ein. Die getrocknete Masse wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Die Lösung enthält ausser Molybdänsäure auch Phosphorsäure und muss wiederholt eingedampft werden.

Christl (29) schmilzt das gepulverte Gelbbleierz mit dem gleichen Gewicht Soda im eisernen Tiegel zusammen. Es bilden sich Bleioxyd und Natriummolybdat, welches man decantiren kann. Man löst dieses in Wasser und dampft unter Zusatz von Salpetersäure ein. Das entstandene Natriumnitrat kann man durch Waschen von dem Molibdänsäureanhydrid trennen.

Wöhler empfiehlt, das Erz mit dem gleichen Gewicht schwarzem Fluss und Schwefel zu schmelzen, das gebildete sulfomolybdänsaure Kalium in Wasser zu lösen und aus der Lösung Schwefelmolybdän zu fällen, das dann wie vorher weiter behandelt wird.

Parmentier (30) giebt an, das gepulverte Erz nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Ammoniak zu suspendiren und Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit zu leiten. Man filtrirt die roth gewordene Lösung, unterzieht den Rückstand nochmal derselben Behandlung und versetzt die Lösung von sulfomolybdänsaurem Ammoniak mit Salzsäure, wodurch sich Molybäntrisulfid ausscheidet. Der braune Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und möglichst stark erhitzt, wodurch flüchtige Sulfide fortgehen und das Molybdäntrisulfid in Bisulfid und Schwefel zersetzt wird. Das schwarze Bisulfid wird mittelst Salpetersäure oxydirt.

Das Molybdäntrioxyd bildet ein weisses, zerreibliches Pulver. Geschmolzen ist es eine etwas graue, krystallinische Masse vom Vol.-Gew. 3·49 bis 4·39. Es

wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und sublimirt in langen, glänzenden, monoklinen Nadeln. Es ist kaum löslich im Wasser (½ Grm. im Liter) und zeigt auf Reagenspapier saure Reaction. Es löst sich in Säuren, mit welchen es Verbindungen bildet. Durch Einwirkung reducirender Mittel, wie Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenoxyd in der Hitze entstehen violettes Oxyd, Mo_5O_{12}, Molybdändioxyd und schliesslich metallisches Molybdän.

Wenn man 2 Thle. pulverförmiges Molybdän mit 1 Thl. Molybdänsäure und viel Wasser im geschlossenen Gefäss bei 40—60° digerirt, so entsteht nach einigen Tagen eine blaue, dann grüne Lösung. Auf Zusatz von festem Salmiak wird aus dieser Lösung ein grünes Oxyd gefällt, welches in reinem Wasser löslich ist.

Blaues Molybdänoxyd, Mo_3O_8. Dies Oxyd kann als Verbindung von Molybdänbioxyd und Molybdänsäure, MoO_2, $2MoO_3$, aufgefasst werden. Es entsteht durch vollständige Oxydation des Molybdäns, des Molybdänsesqui- und bioxyds oder durch Reduction der Molybdänsäure und der Molybdate.

Das wasserfreie Oxyd wurde von Berlin (31) durch Glühen eines Gemisches von molybdänsaurem Ammoniak mit 2 Thln. Molybdänsäure im Tiegel bei Luftabschluss dargestellt. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt. Ueberschüssige Molybdänsäure wird durch Ammoniak entfernt; ein Ueberschuss des letzteren würde aber die Bildung von weniger Sauerstoff enthaltenden Verbindungen bewirken. Es bildet ein glänzendes, violettblaues Pulver, welches nach Uhrlaub (32) etwas Stickstoff enthält.

Muthmann (20) hat ein stickstoffreies Produkt durch Behandlung des mit Ammoniak ausgelaugten Productes mit concentrirter Salzsäure erhalten. Dieses reine Oxyd zeigte die Zusammensetzung Mo_5O_{12}. Es wird nicht angegriffen beim Kochen mit Alkalien, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; von concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer grünen Flüssigkeit gelöst, die sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd leicht höher oxydirt und dabei zuerst blau, dann farblos wird. Salpetersäure oxydirt es zur Molybdänsäure, die sich unlöslich abscheidet. Mit geschmolzenem Kalihydrat bildet es Kaliummolybdat. Beim Glühen verflüchtet es sich ziemlich leicht.

Buff und Wöhler (33) haben das blaue Oxyd in kupferglänzenden Krystallen erhalten, indem durch geschmolzene Molybdänsäure in einer *U*-Röhre der elektrische Strom geleitet wurde. Nach Muthmann (20) ist dies nur möglich, wenn die Molybdänsäure ammoniakhaltig war. Die Krystalle färben sich an der Luft blau, werden von Ammoniak nicht angegriffen, von Salpetersäure höher oxydirt.

Ein Hydrat dieses Oxyds, $Mo_3O_8 \cdot 5H_2O$, entsteht, wenn, wie Buchholz zuerst angegeben hat, ein Gemisch von pulverförmigem Molybdän oder Molybdänbioxyd und Molybdänsäure mit siedendem Wasser behandelt wird, wobei eine blaue Lösung entsteht. Berzelius hat den Körper im festen Zustande erhalten durch allmäligen Zusatz einer salzsauren Lösung von Molybdänbioxyd, also von Molybdäntetrachlorid, zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Der indigoblaue Niederschlag wird mit Salmiaklösung ausgewaschen. Wasser löst denselben, besonders in der Wärme. Man kann den Körper an der Luft trocknen, ohne dass er sich oxydirt oder unlöslich wird.

Rammelsberg (34) mischt die salzsaure Lösung von Molybdänbioxyd und Molybdänsäure und wäscht den Niderschlag mit Salmiak.

Maschke (35) reducirt die Lösung von Calciummolybdat in verdünnter Salzsäure vermittelst Traubenzuckers und wäscht den Niederschlag mit Salmiak aus.

MUTHMANN stellte eine Lösung des blauen Oxyds durch Erwärmen einer Lösung von Molybdänschwefelsäure, MoO_3SO_3, mit Molybdänmetall her und bestätigte die Zusammensetzung Mo_3O_8.

In festem Zustande ist das Oxyd dunkelblau wie Indigo; es hat einen metallischen Geschmack, löst sich in Wasser und röthet blaues Lakmus. Im Vacuum erhitzt, verliert es Wasser und wird unlöslich. An der Luft verwandelt es sich bei hoher Temperatur in Molybdänsäure. Ammoniak und Kalilauge entziehen ihm Molybdänsäure; als Rückstand bleibt Molybdänbioxyd. Sehr verdünnte Alkalilösungen lösen es vollständig; aus den Lösungen scheidet sich beim Sieden Bioxyd aus. Das Oxyd löst sich in Säuren und bildet mit solchen unkrystallisirbare Verbindungen. Salzlösungen fällen den Körper aus seinen Lösungen. Oxydationsmittel entfärben denselben, indem sie ihn in Molybdänsäure verwandeln.

RAMMELSBERG ertheilte dem Oxyd die Formel $Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$, BERZELIUS Mo_5O_{14}. Man hat versucht, diese schöne blaue Verbindung als Farbstoff zu benutzen, aber, abgesehen von dem hohen Preise, hat dieselbe den Nachtheil, sich nur schwierig auf Textilstoffen fixiren zu lassen.

Molybdänsäuren. Aus dem Molybdäntrioxyd leiten sich drei Hydrate oder Molybdänsäuren ab, $MoO_2(OH)_2$, $MoO(OH)_4$ und $Mo(OH)_6$. Am besten untersucht ist die Säure $MoO(OH)_4$ oder H_4MoO_5. Dieselbe entsteht, wenn man die Lösung eines Alkalimolybdats in Salpetersäure im geschlossenen Gefäss stehen lässt, bis sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag absetzt, was oft sehr lange Zeit dauert, ohne dass dennoch die Lösung an Molybdänsäure erschöpft würde. In Lösungen von Alkalimolybdat in Salzsäure tritt keine Abscheidung ein. Die Krystallkrusten sind in Wasser wenig löslich (0·5 in 1000 Grm.), so dass anhaftende Salpetersäure abgewaschen werden kann. An der Luft und in luftverdünntem Raum entlässt die Verbindung Wasser, indem das Hydrat $MoO_2(OH)_2$ entsteht (MILLINGS [36], PARMENTIER [37]). Dieses Hydrat ist ein einziges Mal von ULLIK beobachtet worden, indem er molybdänsaures Magnesium, $MgMoO_4 + 7H_2O$, mit 2 Vol. Salpetersäure mischte, worauf sich nach langem Stehen feine Prismen abschieden, die, etwas magnesiahaltig, ungefähr obige Zusammensetzung zeigten.

Eine lösliche Molybdänsäure, vielleicht $Mo(OH)_6$, hat GRAHAM (38) durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Natriummolybdat mit überschüssiger Salzäure und Dialyse der Flüssigkeit erhalten. Nach mehreren Tagen bleiben etwa 60 % der angewandten Molybdänsäure in reinem Zustande zurück. Die Lösung ist gelb, von zusammenziehendem Geschmack, reagirt sauer und hinterlässt beim Verdunsten ein lösliches Gummi. ULLIK (18) hat eine lösliche Molybdänsäure erhalten, indem er den durch Kochen von Chlorbariumlösung mit molybdänsaurem Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzte. Die filtrirte Lösung ist stark sauer, farblos und hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine amorphe Masse, welche infolge von Reduction meistens blau gefärbt ist. Frisch bereitet ist der Rückstand in kaltem Wasser löslich, nach einiger Zeit nur in heissem. Wenn die Lösung im Wasserbad verdampft wird, so scheidet sich ein weisses Pulver ab, nach ULLIK wahrscheinlich ein Molybdänsäurehydrat. In der Wärme verliert die Masse Wasser und geht beim Glühen in sublimirendes Molybdäntrioxyd über.

Die molybdänsauren Salze leiten sich von dem Hydrat $MoO_2(OH)_2$ ab. Sie sind meistens amorphe, durchsichtige Massen, im Wasser leicht löslich. Ausserdem existiren Salze, die sich von condensirten Molybdänsäuren ableiten. Es finden

hier also ähnliche Verhältnisse statt, wie bei der Chromsäure. Man kennt Salze der Dimolybdänsäure, $Mo_2O_5(OH)_2$, der Trimolybdänsäure, $Mo_3O_8(OH)_2$, der Tetramolybdänsäure, $Mo_4O_{11}(OH)_2$, der Octomolybdänsäure, $Mo_8O_{23}(OH)_2$, und Dekamolybdänsäure, $Mo_{10}O_{29}(OH)_2$; ausserdem noch solche einer sechsbasischen der Heptamolybdänsäure, $Mo_7O_{18}(OH)_6$.

Molybdänsaure Salze.

Kaliummolybdat, K_2MoO_4, wurde von SVANBERG und STRUVE (4) auf verschiedene Weise dargestellt. Am besten ist es nach denselben, einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat nach und nach saures Kaliummolybdat zuzusetzen. Die Masse wird in einer Flasche öfter umgeschüttelt. Das neutrale Salz scheidet sich dann als ölige Schicht ab, die man abgiesst, und mit Alkohol auswäscht. Die so erhaltene Lösung lässt man über Aetzkalk krystallisiren.

ULLIK (18) hat das Salz durch Zusammenschmelzen aequivalenter Mengen von Molybdäntrioxyd und Kaliumcarbonat, Lösen der Schmelze in Wasser und Verdunsten derselben über Schwefelsäure erhalten.

PARMENTIER (37) empfiehlt ein Gemisch von molybdänsaurem Ammoniak und Kaliumcarbonat im richtigen Verhältniss zusammenzuschmelzen. Anfangs tritt eine Reduction ein; aber wenn man die Masse an der Luft geschmolzen hält, so oxydirt sich das Molybdänoxyd wieder, und es bildet sich eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man gut ausgebildete, wasserfreie, vierseitige Prismen des neutralen Molybdats. Bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Unter 100° verändert sich die geschmolzene Masse, indem unter leichter Explosion ein weisses, krystallinisches Pulver entsteht. Das neutrale Salz ist hygroskopisch und absorbirt Kohlensäure aus der Luft.

Kaliumbimolybdat, $K_2Mo_2O_7$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Potasche und Molybdänsäure oder molydänsaurem Ammoniak in berechneten Verhältnissen. Nach dem Auflösen der krystallinischen Schmelze in wenig warmem Wasser und Erkalten der Lösung erhält man grosse, glänzende Krystalle, die sich aber bald in der Mutterlauge zersetzen.

Das Kaliumheptamolybdat, $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, ist am leichtesten zu erhalten. Es wurde früher für eine Verbindung des neutralen mit dem Trimolybdat angesehen, bis DELAFONTAINE (39), sowie ULLIK die obige Zusammensetzung festgestellt haben.

SVANBERG und STRUVE erhielten das Salz durch Versetzen einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Potasche mit concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure unter beständigem Umrühren. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich wieder. Wenn eine bleibende Trübung entsteht, so scheidet sich das Salz langsam in sternförmig gruppirten Rhomboëdern oder sechsseitigen Prismen aus.

Nach DELAFONTAINE verdampft man eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Potasche zur Trockne und nimmt den Rückstand mit genau der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser auf. Nach einiger Zeit bilden sich dann monokline Prismen, welche mit dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat isomorph sind.

Das Salz kann nicht umkrystallisirt werden, da es sich mit Wasser in neutrales und Trimolybdat zersetzt; man muss es zwischen Fliesspapier ausdrücken.

Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$, entsteht bei der Zersetzung des vorhergehenden und des Bimolybdats durch Wasser. Es bildet seideglänzende,

verfilzte Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, besser in heissem löslich sind. Es entsteht auch, wenn man eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Potasche mit überschüssiger Salpetersäure versetzt. Dabei scheiden sich nach SVANBERG und STRUVE noch aus:

Kaliumtetramolybdat, $K_2Mo_4O_{13}$, ein krystallinisches, in Wasser kaum lösliches und leicht schmelzbares Salz.

Kaliumpentamolybdat, $K_2Mo_5O_{16}$, ein feines, weisses Pulver. ULLIK bestreitet die Existenz dieses Salzes.

Kaliumoctomolybdat, $K_2Mo_8O_{24} + 13H_2O$, bildet sich nach ULLIK, wenn man Kaliumtrimolybdat zu gelöster Molybdänsäure setzt, bis ein Niederschlag entsteht, diesen durch Temperaturerhöhung wieder löst und das Salz durch Erkaltenlassen zur Krystallisation bringt. Die glänzenden Krystalle werden durch Wasser zersetzt.

Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$. Das neutrale Ammoniumsalz wird durch Alkohol aus einer Lösung von Molybdäntrioxyd in überschüssigem Ammoniak gefällt. Es bildet kleine, vierseitige Prismen. Das Salz geht leicht in saures Molybdat über.

Ammoniumbimolybdat, $(NH_4)_2Mo_2O_7$ bildet sich nach SVANBERG und STRUVE, wenn die ammoniakalische Lösung der Molybdänsäure rasch verdampft wird, in Form eines krystallisirten Pulvers.

Ammoniumheptamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + H_2O$. Dies Salz wird erhalten, wenn eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, in schönen monoklinen Krystallen, welche in reinem Zustande farblos sind, blau, wenn reducirende Stoffe zugegen waren. Andauerndes Kochen der Lösung veranlasst die Bildung von saurern Molybdaten. Die angegebene Formel für dies Salz ist von DELAFONTAINE festgestellt und von ULLIK bestätigt worden.

RAMMELSBERG (34) beschreibt das Hydrat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 12H_2O$, welches in mikroskopischen Krystallen bei der Verdunstung der Mutterlaugen des vorigen Salzes erfolgt.

Ammoniumtrimolybdat, $(NH_4)_2Mo_3O_{10} + H_2O$, wird bei anhaltendem Kochen der Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak erhalten. Wenn letzteres nicht mehr in genügender Menge vorhanden ist, so scheidet sich das Salz in Krystallkrusten aus [KÄMMERER (41)].

Ammoniumtetramolybdat, $(NH_4)_2Mo_4O_{13} + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Salpetersäure auf das gewöhnliche Molybdat. Das Salz krystallisirt in langen, biegsamen Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser sind (BERLIN).

Lithiummolybdat, $5Li_2MoO_4 + 2H_2O$, wurde von RAMMELSBERG (42) durch Schmelzen aequivalenter Mengen von Molybdäntrioxyd mit Lithiumcarbonat und Lösen der Schmelze in Wasser, sowie durch Neutralisiren von in Wasser suspendirtem Lithiumcarbonat mit Molybdänsäure bereitet. Aus der bis zur Syrupconsistenz concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle von obiger Zusammensetzung ab, deren ungewöhnlicher Krystallwassergehalt von DELAFONTAINE (43) bestätigt worden ist. Letzterer beschreibt noch ein Hydrat, $3Li_2MoO_4 + 8H_2O$, welches in Tetraëdern krystallisirt.

Calciummolybdat. Das neutrale Salz, $CaMoO_4$, entsteht nach ULLIK durch Wechselzersetzung der entsprechenden neutralen Alkalialze mit Kalk-

salzen. Der amorpheNiederschlag löst sich in Essigsäure; aus der Lösung krystallisirt das Hydrat $CaMo_3O_{10} + 6H_2O$.

Wenn Molybdänsäurelösung mit überschüssigem Calciumcarbonat gekocht wird, so entsteht das Tetramolybdat, $CaMo_4O_{13} + 9H_2O$. Auch das Orthomolybdat, $CaMo_8O_{25} + 18H_2O$, ist bekannt; es bildet sich durch Lösen des neutralen Salzes in Salzsäure und Eindampfen der Lösung als ein Pulver, welches wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist.

Schultze (44) hat Calciummolybdat ebenso wie die Molybdate des Bariums und Strontiums durch Zusammenschmelzen von neutralem Natriummolybdat mit den entsprechenden Chloriden und Kochsalz dargestellt. Die wasserfreien Molybdate krystallisiren im regulären System.

Bariummolybdat. Nach Svanberg und Struve giebt es eine grosse Anzahl Verbindungen von Molybdänsäure mit Baryt, die zum Theil amorph, zum Theil krystallisirt, löslich oder unlöslich in Wasser sind. Man erhält sie durch Zersetzung der Ammoniummolybdate mit Chlorbarium; sie halten dann meistens etwas Ammoniak zurück.

Das neutrale Bariummolybdat, $BaMoO_4$, bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver, das beim Glühen bläulich wird, wenn es noch etwas Ammoniak enthält.

Bariumtrimolybdat, $BaMo_3O_{10} + 3H_2O$, schmilzt im Krystallwasser und krystallisirt beim Erkalten.

Bariumheptamolybdat, $Ba_3Mo_7O_{17} + 9H_2O$, entsteht leicht durch doppelte Zersetzung aus dem entsprechenden Ammoniaksalze. Es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich ist. Beim Glühen verliert es Krystallwasser und schmilzt; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. Das mit dem entsprechenden Kaliumsalz bereitete Bariummolybdat zeigt andere Eigenschaften; es ist wenig löslich und zersetzt sich sogleich in zwei andere Salze, von denen das eine krystallisirte nach Svanberg und Struve die Zusammensetzung $Ba_2Mo_5O_{17} + 6H_2O$ hat, vielleicht aber Heptamolybdat ist.

Bariumoctomolybdat, $BaMo_8O_{25} + 18H_2O$, ist durch Lösen von Bariumcarbonat in heisser Molybdänsäurelösung dargestellt worden. Beim Erkalten krystallisiren aus der Lösung glänzende Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich sind und von heissem Wasser zersetzt werden. Nach Ullik entsteht das Salz auch durch doppelte Zersetzung.

Bariumnonomolybdat, $BaMo_9O_{28} + 4H_2O$, entsteht nach Svanberg und Struve, wenn das neutrale Molybdat mit Salpetersäure behandelt wird. Es bildet Prismen, die in Wasser unlöslich sind. Von Schwefelsäure wird es nicht vollständig zersetzt.

Magnesiummolybdat. Das neutrale Salz ist in zwei Hydratationsstufen bekannt. Das Salz $MgMoO_4 + 5H_2O$ wird nach Struve durch Kochen von Wasser, in welchem Molybdäntrioxyd und *Magnesia alba* suspendirt sind, erhalten. Wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, so wird filtrirt; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich durchsichtige, glänzende Prismen aus, die beim Glühen nicht schmelzen.

Das Hydrat, $MgMoO_4 + 7H_2O$, hat Delafontaine (43) durch freiwillige Verdunstung der Lösung des neutralen Salzes erhalten. Die Krystalle verwittern leicht an der Luft.

Magnesiumheptamolybdat, $Mg_3Mo_7O_{24} + 20H_2O$, ist von Ullik durch langsame Verdampfung einer Lösung des neutralen Salzes in Salpetersäure dar-

gestellt worden. Die Krystallnadeln sind sehr leicht löslich in Wasser, unveränderlich an der Luft und verlieren ihr Wasser bei Rothgluth.

Magnesiumtrimolybdat, $MgMo_3O_{10} + 10H_2O$, entsteht nach ULLIK durch Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Salz.

Magnesiumoctomolybdat, $MgMo_8O_{25} + 20H_2O$. Durch Einwirkung der geeigneten Menge Salzsäure auf das neutrale Sulfat erhalten, bildet es kleine, glänzende, wasserlösliche Krystalle, die beim Glühen schmelzen.

Kaliummagnesiummolybdat, $MgK_2MoO_4 + 2H_2O$, krystallisirt nach ULLIK beim Verdampfen der gemischten Lösungen der neutralen Einzelsalze. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, verliert leicht sein Krystallwasser und schmilzt bei höherer Temperatur, worauf es beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Ammoniummagnesiummolybdat, $(NH_4)_4MgMo_2O_8 + 2H_2O$, entsteht wie das vorige Doppelsalz und bildet grosse Krystalle.

Diese Salze sind mit Sulfaten und Chromaten analoger Zusammensetzung isomorph. Es kann ein Theil der Molybdänsäure durch Schwefelsäure oder Chromsäure ersetzt sein. Das Salz $K_2O \cdot MgO \cdot MoO_3 \cdot CrO_3 + 2H_2O$, entsteht nach ULLIK, wenn man eine Lösung gleicher Molekule von neutralem Kaliumchromat und neutralem Magnesiummolybdat krystallisiren lässt.

Auch SCHULTZE hat Chromomolybdate dargestellt durch Zusammenschmelzen verschiedener Gemische von Kaliumchromat und Natriummolybdat mit Bleichlorid und Kochsalz. Die Krystalle sind je nach dem Vorwalten der entsprechenden Componenten mit dem Bleichromat oder dem Bleimolybdat isomorph.

Aluminiummolybdat. Ein gut charakterisirtes Salz von Thonerde und Molybdänsäure ist nicht bekannt. GENTELE giebt dem durch Natriummolybdat in einer Kalialaunlösung erzeugten Niederschlag die Formel $5Al_2O_3 \cdot 2MoO_3 + 33H_2O$.

Aluminium-Ammoniummolybdat. STRUVE erhielt durch Kochen einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit gefälltem Thonerdehydrat nach dem Erkalten der Flüssigkeit das Salz $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$.

Das analoge Kaliumdoppelsalz entsteht durch Behandlung von Thonerdehydrat mit Kaliumtrimolybdat. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$.

Ein krystallisirtes Kalium-Aluminiummolybdat von der Zusammensetzung $(Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 10MoO_3 + 15H_2O$ hat PARMENTIER (30) durch Erhitzen von Thonerde mit Kaliumbimolybdat in zugeschmolzenen Röhren erhalten. In gleicher Weise entstehen die analogen Eisenoxyd- und Chromoxyddoppelsalze.

Geglühtes Eisenoxyd bezw. Thonerde wird auch von geschmolzenem Kaliumbimolybdat angegriffen. Wenn man die Temperatur etwa auf dem Schmelzpunkt des Salzes erhält, so bekommt man durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser dieselben Salze, wie auf nassem Wege. Bei höherer Temperatur scheiden sich die Oxyde in krystallisirtem Zustande als Eisenglanz bezw. Korund aus. Erniedrigung der Temperatur bewirkt wiederum Lösung der Oxyde. Durch öftere Wiederholung der Lösung und Ausscheidung nehmen die Krystalle an Grösse zu.

Die Molybdänsäure bildet mit einigen Säuren eigenthümliche Verbindungen von complicirter Constitution. Am wichtigsten sind die Verbindungen mit Phosphorsäure, die

Phosphormolybdänsäuren. Eine mit überschüssiger Salpetersäure versetzte Lösung von heptamolybdänsaurem Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Phosphorsäure sofort gelb und scheidet einen gelben Niederschlag ab. Dieser

Körper ist zuerst von SVANBERG und STRUVE (4) bemerkt worden, welche denselben analysirten und auf die Empfindlichkeit der Reaction aufmerksam machten. SONNENSCHEIN (45) zeigte, dass man mittelst derselben Spuren von Ammoniak nachweisen könne. Wenn der gelbe Niederschlag erhitzt wird, bis Ammoniak und Wasser völlig entwichen sind, so bleibt eine Masse, welche sich in Natriumcarbonat leicht auflöst. Durch Zusatz überschüssiger Säure erhält man eine Lösung, in welcher Spuren von Ammoniak einen Niederschlag hervorbringen. Auch zum Nachweis und zur Bestimmung von zusammengesetzten Ammoniaken oder Alkaloiden eignet sich die Lösung nach SONNENSCHEIN (45).

Nach EGGERTZ (46) löst sich der gelbe Niederschlag in 10000 Thln. Wasser von 16°, in 6600 Thln. einprocentiger Salpetersäure, in 190 Thln. Salpetersäure aom Vol.-Gew. 1·2, in 620 Thln. Alkohol von 80°, in 9 Thln. Schwefelsäure, in 3 Thln. Ammoniak vom Vol.-Gew. 0·95; Weinsäure verhindert die Bildung des Niederschlags. KÖNIG (47) giebt an, dass Ammoniumnitrat und -oxalat den Niederschlag nicht geben.

LIPOWITZ bestätigte die constante Zusammensetzung des Niederschlags von SVANBERG und STRUVE und zeigte, dass Veränderungen in der Zusammensetzung die Folge der Bildung weisser saurer Molybdate bei höherer Temperatur waren.

DEBRAY (49) hat dann die Natur der mit Ammoniak verbundenen Phosphormolybdänsäuren festgestellt. Um das Salz im Zustand der Reinheit zu erhalten, wird eine Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure gegossen, unter beständigem Umrühren, um die Ausscheidung saurer Molybdate zu verhindern. Der klaren Lösung wird nach und nach Phosphorsäure oder Natriumphosphat zugegesetzt, bis der gelbe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Aus dem mit Wasser ausgewaschenen, reinen Ammoniumphosphomolybdat wird die freie Säure dargestellt, indem das Salz mit Königswasser erhitzt und die gelbe Lösung zur Krystallisation eingedampft wird. Es scheiden sich schöne, gelbe, trikline Krystalle aus, die nach DEBRAY die Zusammensetzung $H_3PO_4 \cdot 10MoO_3 + 12\frac{1}{2}H_2O$ haben. Diese Phosphordekamolybdänsäure, $H_3PMo_{10}O_{34}$, ist wahrscheinlich so constituirt, dass die zweiwerthigen Gruppen MoO_2 durch Sauerstoffatome mit einander verbunden sind, so zwar, dass die erste Hydroxyl, die letzte den Phosphorsäurerest $O \cdot PO(OH)_2$ gebunden enthält:

$$HO \cdot MoO_2 \cdot O \cdot MO_2 \cdot O \cdot MoO_2 \; . \; . \; . \; . \; MoO_2 \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OPO(OH)_2.$$

Die Säure löst sich leicht in Wasser und in Säuren. Aus der wässrigen Lösung der wie vorhin dargestellten Säure krystallisiren schön tesserale Oktaëder von gelber Farbe, welche 24 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus salpetersaurer Lösung krystallisiren rhombische Prismen, welche 19 Mol. Wasser enthalten. Dieselben gehen bei Gegenwart von Wasser leicht in die oktaëdrische Form über.

Die Salze des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Thalliums und der organischen Ammonbasen liefern mit der Phosphordekamolybdänsäure gelbe Niederschläge, welche auch bei Gegenwart starker Säuren unlöslich sind; die Salze des Natriums, Lithiums und der meisten übrigen Metalle (Ausnahme ist Wismut, dessen Phosphat in salpetersaurer Lösung unlöslich ist) sind in Wasser bezw. sauren Flüssigkeiten löslich.

Ammoniumphosphordekamolybdat. Der in der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat durch Phosphorsäure oder Natriumphosphat erzeugte gelbe Niederschlag hat getrocknet die Zusammensetzung $(NH_4)_3PMo_{10}O_{34} + H_2O$. Das Salz scheint nicht zu krystallisiren. DEBRAY hat indessen durch Mischen der salpetersauren Molybdatlösung mit Natriumpyrophosphatlösung gelbe,

glänzenzende Krystalle erhalten, die sich langsam bilden in dem Maasse als die Pyrophosphorsäure sich in Orthophosphorsäure umwandelt. Auf der Bildung des Ammonphosphormolybdats beruhen analytische Verfahren zur Bestimmung sowohl der Phosphorsäure, als auch des Ammoniaks und organischer Basen.

Kaliumphosphordekamolybdat, $K_3PMo_{10}O_{34} + H_2O$, gleicht dem Ammonsalz und wird wie dieses erhalten. Beim Glühen schmilzt es, ohne sich zu zersetzen. Beim Erkalten erstarrt es zu einem Haufwerk von Krystallen.

Diphosphorpentamolybdänsäure. Die Salze dieser Säure sind weiss und im Allgemeinen sehr löslich und nur bei Gegenwart von Alkali beständig, während sie durch Säuren zersetzt werden. Man kann daher die Säure nicht isoliren. Man erhält die Salze durch Einwirkung von Alkalien, auch von Ammoniak [Zenker (50), Rammelsberg (51)] auf die Salze der Phosphordekamolybdänsäure, wobei ausserdem neutrales Molybdat entsteht.

$$2(NH_4)_3PMo_{10}O_{34} + 30NH_3 + 15H_2O = (NH_4)_6P_2Mo_5O_{23} + 15(NH_4)_2MoO_4.$$

Die farblosen Lösungen der Salze werden durch Säuren wiederum so zersetzt, dass Phosphate und gelbe Phosphordekamolybdate entstehen:

$$2(NH_4)_6P_2Mo_5O_{23} = 3(NH_4)_3PO_4 + (NH_4)_3PMo_{10}O_{34}.$$

Das Ammoniumsalz, welches lange, glänzende, trikline Säulen mit 7 Mol. Krystallwasser bildet, erhält man auch, wenn man bei Gegenwart von Ammoniaküberschuss ein Gemisch von Ammoniummolybdat und Ammoniumphosphat, sodass 2 Mol. Phosphorsäure auf 5 Mol. Molybdänsäure kommen, eindampft.

Das mit $7H_2O$ krystallisirende Kaliumsalz ist durch Glühen eines Gemenges von Ammoniumphosphormolybdat und Kaliumnitrat, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation dargestellt worden.

Die weissen Diphosphorpentamolybdate liefern eine grosse Zahl von Doppelsalzen. Sie verbinden sich auch mit Nitraten zu gut krystallisirenden Salzen, z. B. $K_6P_2Mo_5O_{23} \cdot 2KNO_3 + 3H_2O$.

Arsenmolybdänsäuren. Wie H. Rose (52) zuerst gezeigt hat, giebt molybdänsaures Ammoniak in salpetersaurer Lösung mit Arsensäuren einen gelben Niederschlag, der nach Debray dem Phosphordekamolybdat durchaus entspricht und die Zusammensetzung $(NH_4)_3AsMo_{10}O_{34}$ hat. Man gewinnt aus diesem Salze die Arsendekamolybdänsäure durch Kochen mit Königswasser. Allein beim Eindampfen treten stets Zersetzungen ein, sodass der getrocknete Rückstand neben gelber Arsendekamolybdänsäure auch Molybdänsäure und Diarsenhexamolybdänsäure enthält. Man behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, welches die Arsenmolybdänsäuren auflöst. Nach Zusatz von etwas Salpetersäure lässt man die Lösung langsam verdunsten. Aus der syrupdick gewordenen Lösung scheidet sich allmählich ein Gemisch schöner gelber und weisser Krystalle ab, die man mechanisch von einander trennen kann. Die gelben, rhombischen Prismen bilden die Arsendekamolybdänsäure, $H_3AsMo_{10}O_{34} + 12H_2O$.

Die weissen Prismen werden von der Diarsenhexamolybdänsäure, $H_5As_2Mo_6O_{28} + 11H_2O$, gebildet. Dieselben werden bei Ueberschuss von Salpetersäure undurchsichtig. Gegen Einwirkung von Säuren ist die Verbindung beständig. Bei der Neutralisation mit Alkali erhält man einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, sich aber sowohl in Säuren als auch in Alkalien auflöst. Das Ammoniumsalz hat die Zusammensetzung $(NH_4)_4HAs_2Mo_6O_{28}$. Durch Säuren wird dasselbe in das krystallisirbare saure

Salz, $(NH_4)H_4As_2Mo_6O_{28}$ übergeführt. Man erhält dies Salz auch durch Mischen der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat mit der theoretischen Menge Arsensäure. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich bei 50—60° grosse, sehr glänzende quadratische Oktaëder aus. Bei höherer Temperatur bildet sich etwas gelbes Arsendekamolybdat, bei niedrigerer Temperatur ein höher gewässertes, an der Luft verwitterndes Salz.

Kieselmolybdänsäuren. Die Alkalimolybdate geben mit den kieselsauren Alkalien bei Gegenwart von freier Salpetersäure gelbe Niederschläge, die sich in Ammoniak sowohl als auch in freien Säuren lösen [(KNOP (53), RICHTER (54)]. Genauer untersucht sind diese Verbindungen von PARMENTIER (30).

Wenn man das aus dem Ammoniumsilicomolybdat oder anderweitig dar gestellte Quecksilberoxydulsalz mit Salzsäure zersetzt, so erhält man neben sich ausscheidendem Quecksilberchlorür eine gelbe Lösung. Ein Ueberschuss von Salzsäure soll vermieden werden, da das Quecksilbersilicomolybdat gewöhnlich etwas Quecksilbernitrat enthält, sich also etwas Königswasser bilden würde, welches auf die Kieselmolybdänsäure zersetzend einwirkt. Spuren von Quecksilber werden aus der Lösung durch einige Schwefelwasserstoff-Gasblasen entfernt. Dabei kann die Lösung in Folge von Reduction grün bis blau werden. An der Luft tritt aber wieder Oxydation ein; auch Chlor stellt die ursprüngliche gelbe Farbe wieder her. Durch gelindes Erwärmen der Lösung auf höchstens 50° kann man dieselbe soweit concentriren, dass Krystallisation eintritt. Es scheidet sich dann die

Kieseldodekamolybdänsäure, $SiO_2 \cdot 12MoO_3 + 26H_2O$ oder $H_4SiMo_{12}O_{40} + 24H_2O$, in durchsichtigen, gelben, regulären Würfeloktaëdern aus. Dieselben schmelzen bei 45° in ihrem Krystallwasser und zersetzen sich noch unter 100°; bei stärkerem Erhitzen bleibt ein Rückstand von Kieselsäure. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, auch in Säuren, welche aber, besonders Schwefelsäure und Königswasser, beim Erwärmen Zersetzung unter Abscheidung von Kieselsäure herbeiführen. Auch Basen bewirken die Bildung mehr oder weniger complexer Zersetzungsprodukte. Salzbildung findet nur in sauren Lösungen statt. Ueberschüssiges Ammoniak und Alkalicarbonate fällen die Kieselsäure zum grössten Theil, indem gewöhnliche Molybdate entstehen, die aber etwas Kieselsäure zurückhalten. Die Säure giebt mit den meisten Metallsalzen keine Fällung, nur das Thallium und das Quecksilberoxydulsalz sind wenig löslich, mit Ammoniak entsteht in concentrirter Lösung ein Niederschlag; ebenso verursachen Alkaloide oder deren Salze, sowie Aminbasen Fällungen, selbst in verdünnten Lösungen. Die Silicomolybdate des Kaliums, Natriums, Lithiums sind sehr löslich, die des Cäsiums und Rubidiums wenig löslich.

Ammoniumsilicomolybdat, $(NH_4)_4SiMo_{12}O_{40} + 8H_2O$. Dies Salz ist am leichtesten rein zu erhalten. Man kann auf gelatinöse Kieselsäure sehr saure Molybdate, z. B. das Ammoniumoctomolybdat einwirken lassen. Leichter entsteht es, wenn man einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure dialysirte Kieselsäure oder die Lösung eines Alkalisilicats in Salpetersäure hinzusetzt. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird gelb, besonders bei einer Temperatur von 70°, und beim Erkalten scheidet sich das Salz in Form gelber Krystalle aus. Die mikroskopischen Oktaëder, die, wie das Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigt, nicht dem regulären System angehören, sind in Wasser, besonders in warmem, löslich. Wenn sie in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhitzt werden, so tritt Zersetzung ein, indem sich weisse Kieselmolybdate bilden.

Kaliumsilicomolybdat, $K_4SiMo_{12}O_{40} + 14H_2O$, entsteht bei der Einwirkung der Kieselmolybdänsäure auf Chlorkalium. Durch Eindampfen der Lösung und Abkühlung scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, die man umkrystallisiren kann. Das Salz verwittert leicht. Wenn man so wie bei der Darstellung des Ammoniaksalzes verfährt und Kieselsäure auf die salpetersaure Lösung von Kaliummolybdat einwirken lässt, so erhält man beim Eindampfen der Lösung prachtvolle, gelbe Krystalle, die aber eine complicirter zusammengesetzte Verbindung darstellen, insofern sie auch Salpetersäure enthalten. Ein analoges Ammoniaksalz entsteht, wenn man die Lösungen von Ammoniumsilicomolybdat mit Ammoniumnitrat erhitzt.

Parmentier hat noch die Silicomolybdate des Silbers, Thalliums, Quecksilberoxyduls, Rubidiums und Cäsiums beschrieben.

Ausser den erwähnten giebt es noch weisse Silicomolybdate, die sich in der Regel zugleich mit den gelben Salzen bilden. Sie entstehen ferner, wenn man gallertartige Kieselsäure mit sehr sauren Molybdaten bei Siedehitze oder in erhitzten zugeschmolzenen Röhren behandelt oder die gelben Salze durch Erhitzen zersetzt. Diese weissen Salze sind schwer löslich. Fluorwasserstoffsäure entzieht ihnen nicht sämmtliche Kieselsäure. Sie sind noch nicht genau untersucht worden. Die Aehnlichkeit, welche die Silicomolybdate mit den Phosphormolybdaten in Bezug auf äussere Form und Löslichkeit darbieten, kann zu Irrthümern Veranlassung geben, wenn man die Phosphorsäure in Gegenwart von Kieselsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak bestimmen will. In solchen Fällen muss man die Kieselsäure vorher nach bekannten Methoden abscheiden.

Halogenverbindungen.

Molybdänchlorür, $MoCl_2$, entsteht nach Blomstrand (16), wenn man über reines, stark erhitztes Molybdänsesquichlorid einen Strom Kohlensäure leitet. Dabei verflüchtigt sich Bichlorid, und das Molybdänchlorid bleibt zurück:

$$Mo_2Cl_6 = MoCl_4 + MoCl_2.$$

Liechti und Kempe (10), haben das Verfahren insofern modificirt, als sie das Chlorid, auf mehrere Schiffchen verteilt, in die Glühröhre bringen. Das erste Schiffchen enthält immer ein unreines Produkt, welches aber durch Waschen mit einer geringen Menge verdünnter Salpetersäure gereinigt werden kann.

Das Chlorür entsteht ferner noch neben Sesquichlorid, wenn man Molybdän wiederholt mit Quecksilberchlorid erwärmt; weiter, wenn man ein Gemisch von Kohlensäure und Chlor auf Molybdän einwirken lässt, sowie bei der Bereitung des Pentachlorids, $MoCl_5$.

Das Molybdänchlorür ist amorph, von gelblicher Farbe, unveränderlich an der Luft und nur sehr schwer zu verflüchtigen. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Ausgabe weisser Dämpfe in schwarzes Oxyd, dann in Molybdänsäureanhydrid. Es ist unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Beim Verdampfen der Lösungen scheidet es sich in amorphem Zustand aus. In Säuren ist es löslich. Ammoniak verwandelt es in einen stickstoffreichen Körper. Concentrirte Alkalilösungen zersetzen es beim Sieden, indem Molybdänhydroxydul entsteht. Mit verdünnten Alkalilösungen giebt es eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher beim Stehen an der Luft sich ein Hydrat als Molybdänoxychlorür ausscheidet. Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Essigsäure bewirkt sofort die Ausscheidung dieser Verbindung.

Das Molybdänchlorür bildet nach BLOMSTRAND (16) mit Wasser die krystallisirenden, gelben Hydrate $MoCl_2 + H_2O$ und $MoCl_2 + 2H_2O$; nach LIECHTI und KEMPE entsteht auch das Hydrat $MoCl_5 + 3H_2O$ beim Erkalten der Lösung des Chlorids in heisser Salzsäure in Form langer, glänzender Nadeln.

Es existiren nach BLOMSTRAND zwei Hydrate eines Oxychlorids, Mo_3OCl_4, welches durch Einwirkung von Kalihydrat auf Molybdänchlorür sich bildet:

$$3MoCl_2 + 2KHO = 2KCl + H_2O + Mo_3Cl_4O.$$

Das Hydrat $Mo_3OCl_4 + 3H_2O$ entsteht durch Behandlung einer alkalischen Lösung von Molybdänchlorür mit Essigsäure. Es ist amorph, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Säuren, mit welchen es sich vereinigt. Das Hydrat $Mo_3OCl_4 + 9H_2O$ wird krystallisirt erhalten, wenn die Kohlensäure der Luft allmählich auf die Lösung des Molybdänchlorürs in Alkali einwirkt, oder wenn diese Lösung mit Salmiak behandelt wird. Auch dieser Körper vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen.

Molybdänsesquichlorid, Mo_2Cl_6 oder $MoCl_3$, wurde von BERZELIUS, der es als Chlorür auffasste, durch Glühen von gepulvertem Molybdän im Dampf der Verbindung $MoCl_5$ erhalten, wobei eine nach dem Erkalten dunkelrothe Masse sich bildet. Der Körper ist nach BLOMSTRAND nicht rein. Dieser erhielt das reine Chlorid durch Erhitzen des Pentachlorids, $MoCl_5$, in einem luftfreien Strome von Kohlensäure. Die von dem Gasstrome mitgerissenen Dämpfe verdichten sich an den kälteren Stellen der Röhren zu Krystallen. LIECHTI und KEMPE empfehlen, bei Ausführung der Operation das Pentachlorid in getrennten Portionen anzuwenden und die Temperatur nicht über 250° zu steigern.

Das Sesquichlorid verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; bei höherer Temperatur giebt es anfangs weisse, dann braune, schliesslich dunkelblaue Dämpfe aus, indem Molybdänchlorür zurückbleibt. In kaltem Wasser ist das Sesquichlorid unlöslich; siedendes Wasser zersetzt dasselbe, indem eine braune Lösung entsteht, aus welcher durch Soda Molybdänhydroxyd gefällt wird. Die Alkalien zersetzen das Sesquichlorid unter Bildung von Hydroxyd. Ammoniak wirkt in der Kälte nur langsam darauf ein, in der Wärme bildet es ein braunes, stickstoffhaltiges Pulver. Salzsäure löst das Chlorid auch in der Wärme nicht, Salpetersäure greift es leicht an.

Ein Hydrat des Sesquichlorids entsteht durch Lösen von Molybdänhydroxyd in Salzsäure. Beim Verdampfen der dunkelbraunen Lösung scheidet sich eine amorphe Masse aus, die sich in viel Wasser wieder auflöst. Bei vollständigem Eintrocknen im Vacuum bleibt ein schwarzes Pulver von Oxychlorid, welches in Wasser unlöslich ist.

Molybdäntetrachlorid, $MoCl_4$, entsteht bei der Zersetzung des Sesquichlorids durch Wärme. Beim Erhitzen des letzteren im Kohlensäurestrom werden die Dämpfe des Tetrachlorids mit fortgerissen, und Molybdänchlorür bleibt zurück. Die gelben Dämpfe verdichten sich zu einem krystallinischen Pulver. An der Luft verändert sich das Tetrachlorid leicht. Auch beim Erwärmen in Kohlensäure tritt Zersetzung ein, indem wahrscheinlich Molybdänpentachlorid und -chlorür entstehen. Beim Erhitzen in offenen Röhren entstehen Oxychloride unter Entweichen von Chlor und Chlorwasserstoff. In Wasser löst es sich leicht unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Ein Hydrat des Tetrachlorids entsteht nach BERZELIUS durch Lösen von Molybdänbioxyd in Salzsäure und Verdampfen der Lösung. Die amorphe Masse ist in Wasser leicht löslich und oxydirt sich an der Luft.

Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$, bildet sich leicht, wenn man Chlorgas über oxydfreies Molybdän leitet. Bei erhöhter Temperatur tritt starkes Erglühen ein, indem sich dunkelrothe Dämpfe entwickeln, die sich zu krystallinischen Schuppen verdichten [BERZELIUS, DEBRAY (49)]. LIECHTI und KEMPE leiten über unreines Molybdän erst Chlorwasserstoff, um alle Oxyde zu entfernen, lassen dann die Röhre, die mit Chlorgas gefüllt wird, erkalten und erwärmen von neuem zur Destillation des Clorids. BLOMSTRAND benutzte Schwefelmolybdän oder ein Gemisch von Molybdänbioxyd und Kohle. Das so erhaltene Produkt bildet glänzende Krystalle, die dem Jod ähnlich sehen. Das Chlorid schmilzt bei 194° und siedet bei 268°, indem es dunkelrothe Dämpfe bildet. Durch Bestimmung der Dampfdichte stellte DEBRAY die richtige Zusammensetzung fest. Der dunkelrothe Dampf hat bei 350° das Vol.-Gew. 9·40 bis 9·53. BERZELIUS und BLOMSTRAND hatten den Körper als Tetrachlorid aufgefasst.

Das Pentachlorid sublimirt unzersetzt im Chlorgas und im Kohlensäurestrom. In trockener Luft und beim Erhitzen unter Luftzutritt verwandelt es sich in Oxychlorid MoO_2Cl. An feuchter Luft stösst es Dämpfe aus, wird grünlich und zerfliesst allmählich. Es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Aus der Lösung wird durch Ammoniak Molybdänbioxydhydrat gefällt, indem Molybdänsäure zurückbleibt. Mit Phosphoroxychlorid bildet Molybdänpentachlorid die Verbindung $POCl_3 \cdot MoCl_5$. Dieselbe wird auch durch Erhitzen von 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit 1 Mol. Molybdäntrioxyd auf 170° im zugeschmolzenen Glasrohr erhalten und bildet schwarzgrüne Krystalle, die bei 125 bis 127° schmelzen, an der Luft sich rasch zersetzen und in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Bei 170° siedet die Verbindung unter Zersetzung [PIUTTI (55)].

Molybdänoxydichlorid, MoO_2Cl_2, entsteht, wenn Chlor über erhitztes Molybdänbioxyd geleitet wird. H. ROSE empfiehlt, Molybdänsäure mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat in einer Retorte zu erhitzen, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Dann mischt man der Masse Kochsalz zu, worauf bei Steigerung der Temperatur das Oxychlorid krystallinisch in gelben Blättchen sublimirt. Es ist löslich in Wasser.

Ein isomeres β-Molybdändioxydichlorid, MoO_2Cl_2, entsteht nach BLOMSTRAND, wenn man Molybdänsesquioxypentachlorid bei unvollkommenem Luftzutritt wiederholt sublimirt, wobei es in quadratischen, gelblichen Tafeln erhalten wird. Bei wiederholter Sublimation geht es in die amorphe Form über.

Molybdänoxytetrachlorid, $MoOCl_4$, ist von BLOMSTRAND durch Erhitzen eines Gemisches von Molybdändioxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten worden. NachPÜTTBACH (56) stellt man dasselbe dar, indem man entsprechende Mengen Molybdänmetall und Molybdändioxyd beide getrennt in eine stellenweise verengte Glasröhre bringt und Chlor darüber leitet, welches zunächst auf das Molybdän einwirkt. Das Molybdänpentachlorid sublimirt dann im Chlorstrome über das Dioxyd, wobei zuerst MoO_2Cl_2, dann $MoOCl_4$ entsteht. Dieses bildet einen braunrothen Dampf, der zu einer grünen Masse erstarrt. An der Luft zerfliesst das Oxychlorid zu einer blauen Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt es sich unter heftiger Reaction, indem eine blaue Lösung entsteht, aus der sich allmählich ein blauer Niederschlag absetzt.

Ein Molybdänhydroxydchlorid, $MoO_3H_2Cl_2$ oder $MoO(OH)_2Cl_2$, hat DEBRAY (37) dargestellt, indem er gasförmigen Chlorwasserstoff auf Molybdänsäureanhydrid oder eine andere Sauerstoffverbindung des Molybdäns bei 200° einwirken liess. Der Körper ist weiss, krystallisirt in langen Nadeln, verflüchtigt

sich leicht und ist sehr löslich in Wasser. Durch Einwirkung von Wärme wird derselbe in Chlorwasserstoff und Molybdänsäureanhydrid zerlegt. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen amorphe Molybdänsäure.

Dimolybdänoxypentachlorid, $Mo_2O_3Cl_5$ oder $Mo_4O_6Cl_{10}$. Diese eigenthümliche Verbindung, in welcher je zwei Molybdänatome durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten zu sein scheinen, entsteht nach BLOMSTRAND neben MoO_2Cl_2 beim Erhitzen von Molybdänsesquioxyd im Chlorstrom. Durch Sublimation in einer Wasserstoffatmosphäre gereinigt, bildet es schwarzbraune Prismen. Es schmilzt leicht, bildet einen dunkelbraunrothen Dampf und wird von Wasser leicht gelöst. Die Lösung zersetzt sich bald unter Abscheidung eines blauen Niederschlags.

Ein Dimolybdänoxytetrachlorid, $Mo_2O_3Cl_4$, entsteht nach PUTTBACH als braunes Sublimat bei dessen Methode zur Darstellung des Oxychlorids, $MoOCl_4$.

Dimolybdänoxyhexachlorid, $Mo_2O_3Cl_6$, entsteht nach BLOMSTRAND, wenn das Oxychlorid, $MoOCl_4$, im Kohlensäurestrom wiederholt sublimirt wird. Es bildet dunkelviolette, rubinroth durchscheinende Prismen, die schwer sublimirbar sind und sich in Wasser lösen.

Trimolybdänoxychlorid, $Mo_3O_5Cl_8$, entsteht nach PÜTTBACH (56) bei stärkerem Erhitzen der vorigen Verbindung im Kohlensäurestrom neben den Oxychloriden $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2. Es bildet rothe, sternförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft beständig sind, weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure angegriffen werden, in heisser Schwefelsäure und Salpetersäure sich aber auflösen.

Ein Trimolybdänoxychlorid, $Mo_3O_3Cl_7$, bildet sich beim Erhitzen des Oxychlorids $MoOCl_4$ im Wasserstoffstrome neben metallischem Molybdän und dem Oxychlorid MoO_2Cl_2 als dunkelvioletter, nadelförmig krystallisirter Körper, der leicht sublimirt, in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer, in Salpetersäure und Alkalien leicht und farblos löslich ist.

Das von BLOMSTRAND angegebene Oxychlorid, $Mo_9O_8Cl_{32}$, ist das Oxytetrachlorid, $MoOCl_4$.

Molybdänbromür, $MoBr_2$. Das Molybdänsesquibromid zersetzt sich beim Glühen in Brom und Molybdänbromür. Nach BLOMSTRAND entsteht das letztere auch durch starkes Erhitzen von Molybdän in Bromdampf; man trennt es durch Abschlämmen von unangegriffenem Molybdän. ATTERBERG (58) hat es dargestellt, indem er ein Gemisch von Kohlensäure und Bromdampf über erhitztes Molybdän leitete. Das Bromür ist nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und Säuren. Concentrirte Alkalien zersetzen es zu Molybdänhydroxydul. Verdünnte Alkalilauge löst es, indem sich Trimolybdänoxychlorid und Alkalibromid bilden:

$$3MoBr_2 + 2KHO = Mo_3Br_4O \cdot H_2O + 2KBr.$$

Molybdänsesquibromid, Mo_2Br_6, entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Brom auf Molybdän oder auf ein Gemisch von Molybdänbioxyd und Kohle bei mässig hoher Temperatur. Es ist dunkelgrün und bildet dünne, verfilzte Nadeln. Durch starke Wärme wird es in Bromür und freies Brom zerlegt. Wasser löst es nicht, benetzt es sogar nicht. Auch Säuren greifen es nicht an. Verdünnte Alkalien, besonders beim Sieden, bewirken die Bildung von Molybdänhydroxyd.

Molybdäntetrabromid, $MoBr_4$, entsteht in geringer Menge bei Zersetzung des Molybdänsesquibromids und bei Einwirkung von Brom auf Molybdän. Es bildet schwarze, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen zersetzt werden. Die Krystalle sind zerfliesslich und geben mit Wasser eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Alkalien Molybdänbioxydhydrat fällen. Da die Temperatur, bei welcher das Tetrabromid sich bildet, seiner Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, so erhält man immer nur eine geringe Ausbeute daran (BLOMSTRAND).

Molybdänoxybromid, MoO_2Br_2, entsteht, analog dem entsprechenden Oxychlorid, durch Einwirkung von Brom auf erhitztes Molybdänbioxyd. Ferner kann man es darstellen durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure mit

Phosphorsäure oder Borsäure und Erhitzen der pulverisirten Masse mit Bromkalium. Es bildet orangerothe Krystallblätter von eigenthümlichem Fettglanz, welche zerfliesslich sind und mit Wasser eine farblose Lösung geben.

Das Oxybromid, Mo_3OBr_4, bildet nach BLOMSTRAND mit Wasser drei Hydrate, $Mo_3OBr_4 + H_2O$, $Mo_3OBr_4 + 3H_2O$, $Mo_3OBr_4 + 9H_2O$. Das letzte Hydrat ist als $Mo_3Br_4(OH)_2 + 8H_2O$ aufzufassen; es entsteht, wenn man Molybdänbromür in Alkali löst und die Lösung an der Luft der langsamen Einwirkung der Kohlensäure aussetzt. Es bildet goldgelbe, glänzende, kleine Krystalle. Durch Einwirkung von Salmiak auf die siedende alkalische Molybdänbromürlösung entstehen grössere, rhomboëdrische, fast würfelförmige Krystalle. Die Verbindung verliert leicht Wasser und geht in das dreifach gewässerte Oxybromid über, welches eine mennigerothe Masse ist, die beim Verdunsten im Vacuum in die Verbindung $Mo_3OBr_4 + H_2O$ oder $Mo_3Br_4(OH)_2$, Tetrabrommolybdänhydroxyd, übergeht.

ATTERBERG (58) hat aus diesem Körper mit Säuren Salze dargestellt, die im Allgemeinen gelb und amorph sind. Folgende Verbindungen hat derselbe analysirt: Brommolybdänchlorid, $Mo_3Br_4Cl_2 + 3H_2O$, Brommolybdänfluorid, $Mo_3Br_4Fl_2 + 3H_2O$, Brommolybdänjodid, in Doppelverbindung mit dem Hydroxyd $2(Mo_3Br_4J_2) \cdot Mo_3Br_4(OH)_2 + 8H_2O$, Brommolybdänbromid, $Mo_3Br_4Br_2 + 3H_2O$, Brommolybdänsulfat, $Mo_3Br_4SO_4 + 3H_2O$, Brommolybdänchromat, $Mo_3Br_4 \cdot CrO_4 + 2H_2O$, Brommolybdänmolybdat, $Mo_3Br_4 \cdot MoO_6 + 2H_2O$, Brommolybdänpyrophosphat, $Mo_3Br_4H_2P_2O_7 + H_2O$, Brommolybdänoxalat, $Mo_3Br_4 \cdot C_2O_4 + 4H_2O$.

Jod wirkt nicht auf Molybdän ein. BERZELIUS erwähnt Verbindungen, die durch Lösen des Molybdänoxyds und -bioxyds in Jodwasserstoffsäure entstehen. Dieselben sind aber nicht genauer untersucht worden.

Molybdänfluorid. GLADSTONE (59) hat das grüne Molybdänchlorid mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Dabei tritt eine purpurrothe Färbung auf, die bald wieder verschwindet. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der in überschüssiger Flusssäure unlöslich ist, aber mit Salzsäure die ursprüngliche grüne Farbe wieder annimmt. Der krystallinische Niederschlag ist wasserfrei und unlöslich in Wasser, wird aber von siedendem Wasser zersetzt. Bei Rothgluth schmilzt der Körper, wird gelb und giebt ein weisses Sublimat. Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn leicht. Mit Schwefelsäure in der Wärme entwickelt er Salzsäure und Fluorwasserstoff. Ammoniak greift ihn nicht an. Mit Kalilauge entsteht eine Lösung, in welcher Salzsäure eine Fällung hervorbringt.

Ein Molybdänoxyfluorid, MoO_2Fl_2, welches sich von dem Molybdäntrioxyd ableitet, ist in freiem Zustande nicht bekannt; man kann es aber in der Lösung von Molybdäntrioxyd in Flusssäure annehmen, sowie in Verbindung mit Fluoriden anderer Metalle. Solche Doppelverbindungen sind von DELAFONTAINE (43) beschrieben worden. Dieselben krystallisiren meistens gelb; sie verlieren beim Erhitzen an der Luft ihren Fluorgehalt und gehen in Molybdate über.

Das Fluorkalium-Molybdänoxyfluorid, $2KFl \cdot MoO_2Fl_2 + H_2O$ oder $K_2MoO_4 + 2KFl \cdot MoFl_6 + 2H_2O$, ist schon von BERZELIUS (60) analysirt worden. Es entsteht durch Mischen von Flusssäure mit einer heissen Lösung von neutralem Kaliummolybdat oder durch Zusatz von Kalihydrat zu einer Lösung von Molybdäntrioxyd und Flusssäure. Es krystallisirt in dünnen, achteckigen Tafeln, die sich leicht in siedendem Wasser lösen. Das Salz ist luftbeständig; bei 100° verliert es Wasser. Beim Glühen schmilzt es zu einer gelben, dicken Flüssigkeit, indem es unter Entwickelung von Fluorwasserstoff neutrales Kaliummolybdat bildet. Das Salz $2KFl \cdot 2MoO_2Fl_2 + 2H_2O$ oder $K_2MoO_4 + MoFl_6 + 2H_2O$ bildet sich, wenn man das vorige Salz in überschüssiger Flusssäure löst oder wenn man ein saures Kaliummolybdat mit Flusssäure behandelt. Das Salz krystallisirt in durchsichtigen prismatischen Nadeln, die langsam verwittern.

Fluorammonium-Molybdänoxyfluorid, $2NH_4Fl \cdot MoO_2Fl_2 + H_2O$, bildet schöne dem Kaliumsalz isomorphe Tafeln, welche in Wasser sehr löslich sind. Es wird wie das Kaliumsalz erhalten. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt Wasserdampf, Fluorwasserstoff und Molybdänfluorid, während ein blauer Rückstand bleibt, der bei Rothgluth sich zu Molybdäntrioxyd oxydirt. Das saure Salz, dem entsprechenden Kaliumsalze gleichend, entsteht durch Behandlung des vorigen mit überschüssiger Flusssäure.

Delafontaine hat noch ähnlich constituirte Salze des Natriums, Thalliums, Zinks, Cadmiums, Kobalts und Nickels dargestellt.

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Molybdänbisulfid, MoS_2. Dies Sulfid bildet das im hexagonalen System krystallisirende Mineral Molybdänglanz. Es gleicht im Aeusseren dem Graphit und ist wie dieser so weich, dass man damit auf Papier schreiben kann; auf unglasirtem Porcellan giebt es einen dunkelgrünen Strich. Sein Vol.-Gew. ist 4·138—4·569. Es ist unschmelzbar, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft, indem sich schweflige Säure und Molybdäntrioxyd bilden. Siedende Schwefelsäure bringt damit unter Entwickelung von schwefliger Säure eine blaue Lösung hervor. Salpetersäure oxydirt es zu Molybdäntrioxyd.

Scheele stellte das Sulfid künstlich durch Erhitzen von Molybdänsäure und Schwefel dar, Debray erhielt es in schönen Krystallblättern, indem er ein Gemisch von Molybdaten und viel Kalk in einem Gasgemenge von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff erhitzte. Es entsteht auch durch Glühen der höheren Schwefelungsstufen bei Ausschluss der Luft.

Molybdäntrisulfid, MoS_3, entsteht, wenn man die concentrirte Lösung eines Alkalimolybdates mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure fällt. Der dunkelbraune Niederschlag wird durch Trocknen fast schwarz. Durch Erhitzen zerlegt sich das Sulfid in Schwefel und Bisulfid. Es ist in Alkalien wenig löslich, löst sich aber leicht in Schwefelalkalien. Man kann das Trisulfid auch durch Lösen von Molybdänsäure oder einem Molybdat in Alkalisulfid und Fällen der rothen Lösung durch eine Säure darstellen; indessen kann dann Schwefel beigemengt sein. Die Fällung ist nur in der Wärme vollständig.

Sulfomolybdate. Diese Sulfosalze, die den molybdänsauren Salzen entsprechen, sind von Berzelius (61) entdeckt worden. Sie enthalten das Molybdäntrisulfid. Diejenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich. Die neutrale Lösung hat eine schön rothe Farbe; bei Ueberschuss von Molybdänchlorid wird die Farbe braun, bei Ueberschuss der Sulfobase rostfarben. Die Sulfosalze bilden Krystalle, welche braun bis rubinroth, im reflectirten Licht oft schön grün sind. Säuren entwickeln aus denselben Schwefelwasserstoff und fällen braunschwarzes Molybdäntrisulfid. Beim Erhitzen werden sie zersetzt, indem entweder die Sulfobase mehr Schwefel aufnimmt und Molybdänbisulfid entsteht, oder Schwefel sich verflüchtigt und eine Verbindung oder ein Gemisch der Sulfobase mit Molybdänbisulfid zurückbleibt. Die concentrirten neutralen, wässrigen Lösungen halten sich an der Luft unverändert, werden aber bei Gegenwart von Alkali oder Alkalisulfid zersetzt. Verdünnte Lösungen färben sich an der Luft dunkler, indem Alkalithiosulfat entsteht und Molybdäntrisulfid frei wird; in Folge von Zersetzung scheidet sich dann Sulfid aus, und die Flüssigkeit wird blau.

Kaliumsulfomolybdat, K_2MoS_4. Zu seiner Darstellung mischt man Kaliumcarbonat mit etwas mehr Schwefel, als zur Bildung des Persulfids erforderlich ist, setzt etwas Kohlepulver zu, um etwa vorhandenes Kaliumsulfat zu reduciren, setzt dem Gemisch gepulvertes Molybdänbisulfid in grossem Ueberschuss zu und erhitzt das Ganze allmählich in einem Hessischen Tiegel unter einer Kohlepulverdecke. Schliesslich erhitzt man 3 Stunden lang auf Weissgluth. Nach dem Erkalten hat man eine poröse, schwarze Masse, die mit Wasser eine dunkelrothe, undurch-

sichtige Lösung giebt. Man verdunstet dieselbe bei 40°. Die dunkelrothen Krystalle zeigen einen prachtvoll grünen Reflex. Dieselben geben ein tiefrothes Pulver, das beim Reiben metallglänzend und grün wird. Nach längerer Zeit verliert das Salz seine schöne Farbe und wird dunkelbraun.

Wenn man die nicht zu verdünnte Lösung des Kaliumsulfomolybdats mit einer zur völligen Zersetzung nicht ausreichenden Menge Säure, z. B. Essigsäure, vermischt, so scheidet sich nichts aus, aber die Farbe der Lösung wird dunkler, und bei freiwilliger Verdunstung wird die letztere zunächst gelatinös und trocknet dann zu einer glänzenden, grauschwarzen Masse ein. Diese stellt ein saures Sulfomolybdat dar.

Nach KRÜSS (62) ist die folgende Methode erfolgreicher zur Darstellung des Kaliumsalzes. 5 Grm. Kaliummolybdat werden in 10 Cbcm. Wasser gelöst und mit 50 Cbcm. Kalilauge vom Vol.-Gew. 1·44—1·48 übersättigt, worauf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff das Salz K_2MoS_4 in schönen, rhombischen Krystallen ausfällt.

Wenn man Krystalle von Kaliummolybdat in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. im Wasserstoffstrom, erhitzt, so wird das Salz grau, und wenn man es jetzt in Wasser löst, so scheidet sich graues Molybdänsulfid aus, und man erhält eine schön orange gefärbte Lösung. Durch Eindampfen derselben bilden sich die rubinrothen Krystalle des Sulfomolybdats, umgeben von einer gelben Salzauswitterung, die alsbald weich wird (BERZELIUS).

Wenn man die Lösungen gleicher Theile Kaliumsulfomolybdat und Kaliumnitrat mit einander vermischt und langsam verdunsten lässt, so erhält man grüne, metallglänzende Krystalle eines Doppelsalzes, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen (BERZELIUS).

Ammoniumsulfomolybdat, $(NH_4)_2MoS_4$, entsteht durch Behandlung von neutralem Ammoniummolybdat mit Schwefelwasserstoff oder durch Lösen von Molybdänsäure in Ammoniumsulfhydrat und Kochen der Lösung, ferner durch Lösen von Molybdäntrisulfid in Ammoniumsulfhydrat. DEBRAY hat das Salz in schönen Krystallen erhalten, die wie das Kaliumsalz im durchfallenden Licht roth, im reflectirten Licht grün sind, indem er eine aus Gelbbleierz mit Ammoniumsulfhydrat in der Wärme erhaltene Lösung sich selbst überliess.

KRÜSS (62) empfiehlt, eine Lösung von 5 Grm. Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in 15 Cbcm. Wasser zu lösen, mit 50 Cbcm. Ammoniak vom Vol.-Gew. 0·94 zu versetzen und in die Lösung Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis sich aus der anfangs gelben, dann tiefrothen Flüssigkeit Krystalle ausscheiden.

Die Krystalle lassen sich nicht unzersetzt aufbewahren; bei 100° zersetzen sie sich unter Verlust von Schwefelammonium.

Basisches Kaliumsulfodimolybdat, $K_6Mo_2S_9$, entsteht nach KRÜSS, wenn man 5 Grm. Kaliummolybdat in 10 Cbcm. Wasser löst, 60 Cbcm. Kalilauge vom Vol.-Gew. 1·53—156 zusetzt und Schwefelwasserstoff in die Lösung leitet. Es fällt dann plötzlich, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt, ein orangerothes, fein krystallisirtes Salz von obiger Zusammensetzung aus. Dasselbe ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser ziemlich löslich. Die orangegelbe Lösung zersetzt sich allmählich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und Abscheidung eines dunkelbraunen Pulvers. Die Lösung giebt mit einer grossen Anzahl von Metallsalzen Niederschläge, welche Salze der Säure $H_6Mo_2S_9$ zu sein scheinen.

Bariumsulfotrimolybdat, $BaMo_3S_{10}$, entsteht nach BERZELIUS durch Kochen von Schwefelbariumlösung mit überschüssigem Molybdäntrisulfid. Die siedend filtrirte Lösung liefert beim Erkalten kleine, schön orangegelbe, glänzende Krystalle. Die Mutterlaugen enthalten neutrales Bariumsulfomolybdat, welches nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

BERZELIUS hat noch eine Anzahl anderer Sulfomolybdate auf analoge Weise erhalten, die aber nicht näher untersucht worden sind.

Kaliumsulfotetramolybdat, $K_8Mo_4O_7S_9$. Dies Salz befindet sich in dem rothen Oel, welches sich abscheidet, wenn eine Lösung von Kaliumtrimolybdat in Kaliumsulfhydrat mit Alkohol versetzt wird. Das Oel wird wiederholt und rasch mit Alkohol ausgeschüttelt, bis dieser kein Kaliumdisulfomolybdat mehr auflöst. Wenn man durch das von Alkohol völlig befreite Oel einen langsamen Luftstrom leitet, so scheiden sich gelbe Prismen von obiger Zu-

sammensetzung aus [Krüss (62)]. Das Salz löst sich in Wasser mit goldgelber Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von Essigsäure rothgelb und lässt dann allmählich allen Schwefel in Form von Molybdäntrisulfid ausfallen. Mit Bariumsalzen giebt die Lösung einen gelben, mit Kupfersalzen einen rothbraunen, mit Bleisalzen einen gelbrothen Niederschlag.

Molybdäntetrasulfid, MoS_4, entsteht nach Berzelius, wenn man eine Lösung aus im Ueberschuss angewendetem Trisulfid und Kaliumsulfid herstellt und die Lösung des Kaliumsulfomolybdats lange Zeit zum Sieden erhitzt. Es setzt sich dann ein schwarzes Pulver ab, welches man mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Waschwasser durch Säuren nicht mehr schwarzbraun, sondern roth gefällt wird. Man behandelt die Masse dann mit heissem Wasser. Es bildet sich eine dunkelrothe Lösung, die aus der Salzsäure einen dunkelrothen, voluminösen Niederschlag fällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen vermindert derselbe sein Volumen bedeutend, wird grau und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Nach der von Berzelius angegebenen Methode beträgt die Ausbeute nur ½ %. Krüss (62) giebt folgende verbesserte Darstellungsweise an, welche 15—25 % liefert. 30 Grm. Molybdänsäure werden mit 14·396 Grm. Kaliumcarbonat geschmolzen. Nach dem Erkalten der gleichmässig gelben Schmelze wird der Kuchen von $K_2Mo_2O_7$ zerrieben und mit 120 Cbcm. Wasser gekocht, hierauf wird schnell filtrirt und das Filtrat mit 350 Cbcm. verdünnt. Diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich rothe, prismatische Krystalle ausscheiden. Beim Erkalten fallen ausserdem noch Molybdändi- und -trisulfid, sowie gallertartige Sulfomolybdate aus. Die ganze Masse wird dann mit 8—9 Liter eiskaltem Wasser versetzt und mehrere Stunden lang bei 0° sich selbst überlassen. Die Sulfomolybdate lösen sich dann auf. Die am Boden befindlichen Krystallmassen werden von der Lösung getrennt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure kein Molybdäntrisulfid, sondern einen durchscheinenden, rothen, voluminösen Niederschlag fallen lässt. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch Behandeln mit 30—40° warmem Wasser in Lösung gebracht und so von Molybdändi- und -trisulfid getrennt. Aus der Lösung fällt Salzsäure das Tetrasulfid als voluminösen, rothbraunen Niederschlag. Zu bemerken ist, dass bei längerer Berührung mit dem warmen Wasser die Krystalle Zersetzung erleiden, indem dann ein dunkler gefärbter Niederschlag gefällt wird. Dies Sulfid hat in der That die von Berzelius nur vermuthete Zusammensetzung MoS_4 und zeigt die von letzterem angegebenen Eigenschaften.

Berzelius beschreibt eine Anzahl von Persulfomolybdaten, von denen die mit alkalischer Basis mit dunkelrother Farbe nur in heissem Wasser löslich, die übrigen unlöslich sind. Säuren scheiden daraus unter Schwefelwasserstoffentwicklung Molybdäntetrasulfid ab. Das Kaliumsalz hat Berzelius einmal krystallisirt erhalten durch Behandlung einer Lösung von Kalium(bi)-molybdat mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung. Angeblich derselbe Körper entsteht, wenn eine Lösung von Kaliumsulfomolybdat mit Molybdäntrisulfid versetzt und einer Temperatur von 60—80° ausgesetzt wird, wobei sich aus der dunkelbraunen Lösung eine pulverige, amorphe Masse ausscheidet. Die Lösung derselben in 80° warmem Wasser giebt beim Erkalten wieder eine amorphe Masse.

Alle diese von Berzelius beschriebenen, jedoch nicht analysirten Sulfosalze sind nach Krüss (62) weder reine, primäre, noch secundäre Persulfomolybdate, sondern Gemenge derselben mit andern Sulfo- und Oxymolybdaten.

Schwefelalkalien lösen das Molybdäntetrasulfid beim Kochen leicht mit schön rother Farbe auf; diese Lösungen enthalten Persulfomolybdate.

Kaliumpersulfomolybdat, $KHMoS_5$, bildet die rothen Krystalle, die sich bei der Behandlung einer Lösung von Kaliumdimolybdat mit Schwefelwasserstoff ausscheiden. Die Krystalle sind von MoS_2 und MoS_3 begleitet, während normales Kaliumsulfomolybdat in Lösung bleibt. Die Trennung der drei Körper ist nur schwierig mittelst 40° warmen Wassers auszuführen. Die Lösung des primären Sulfomolybdats, $KHMoS_5$, zersetzt sich leicht unter Abscheidung eines rothbraunen Pulvers, so dass ein Umkrystallisiren nicht gut ausführbar ist. Krüss (62) nimmt an, dass bei Behandlung des Kaliumdimolybdats mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser sich zunächst das entsprechende Kaliumpyrosulfomolybdat bilde und dieses dann folgende Reactionen eingehe:

1. $K_2Mo_2S_7 + H_2S = KHMoS_5 + KHS + MoS_2$.
2. $K_2Mo_2S_7 = K_2MoS_4 + MoS_3$.

Persulfomolybdänsäure, H_2MoS_5, wird aus den Lösungen des obigen Kaliumsalzes durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure als voluminöser, durchscheinender, rother Niederschlag gefällt. Derselbe muss möglichst schnell filtrirt und successive mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether ausgewaschen werden. Beim Erhitzen unter Luftabschluss verliert die Sulfosäure 1 Mol. Schwefelwasserstoff und geht in Molybdäntetrasulfid über. An der Luft erhitzt, verwandelt sie sich in Molybdänsäure. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure unlöslich; sie ist feucht von rothbrauner Farbe, trocken bildet sie braunschwarze, spröde Massen. Durch Ammoniak wird sie nicht angegriffen, in Natronlauge löst sie sich mit gelber Farbe. Kaliumsulfhydrat löst die Sulfosäure in der Wärme, indem sich eine Lösung des primären Kaliumpersulfomolybdats bildet. Kaliummonosulfid löst sie schon in der Kälte zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit, die wahrscheinlich secundäres Kaliumpersulfomolybdat enthält:

$$H_2MoS_5 + K_2S = K_2MoS_5 + H_2S.$$

Diese Lösung zersetzt sich leicht, sofort beim Kochen, indem unter Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel und Molybdäntrisulfid sich abscheiden [Krüss (62)].

Oxysulfomolybdate sind von Krüss (62) dargestellt worden. Sie sind als Salze einer Molybdänsäure, H_2MoO_4, anzusehen, in welcher 1 oder 2 Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind.

Monosulfomolybdänsäure, H_2MoO_3S. Das neutrale Natriumsalz derselben entsteht, wenn Molybdänsäure mit der berechneten Menge Natriumcarbonat geschmolzen wird, bis alle Kohlensäure entwichen ist und die Schmelze eine gleichmässig gelbe Farbe angenommen hat, und sodann das Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10}$, gepulvert in soviel Natriumsulfhydrat eingetragen wird, als zu seiner Lösung erforderlich ist. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein rothgelbes Oel aus, über welchem sich eine schön goldgelbe Lösung befindet. Letztere sondert, nach der Trennung von dem Oel, einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung Na_2MoO_3S aus. Dies Salz ist in Wasser mit goldgelber Farbe löslich, giebt mit Essigsäure eine grüne, mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefblaue Lösung, die beim Erwärmen grün wird. Bariumsalze erzeugen in der Lösung des Salzes einen gelben, Zinksalze einen gelblich weissen, Kupfersalze einen gelbgrünen Niederschlag. Die durch Säuren in Freiheit gesetzte Monosulfomolybdänsäure zerfällt alsbald. Das gelbe Oel erwies sich auch nach der Krystallisation nicht als einheitliche Substanz.

Disulfomolybdänsäure, $H_2MoO_2S_2$. Das gelbe Nadeln bildende Ammoniumsalz dieser Säure erhielt wahrscheinlich Debray (57) (1858), als er kalte concentrirte Lösungen von Ammoniumsulfhydrat und molybdänsaurem Ammoniak mit einander vermischte, und Bodenstab (63) beschrieb dasselbe Salz, welches er durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure und Kochen der Lösung des entstandenen rothen Niederschlags erhalten hatte. In beiden Fällen war das Salz mit anderen Körpern vermengt. Nach Krüss erhält man das Ammoniumdisulfomolybdat, $(NH_4)_2MoO_2S_2$, auf folgende Weise in reinem Zustand. Eine Lösung von 5 Grm. Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in 15 Cbcm. Wasser wird mit 25 Cbcm. Ammoniak vom Vol.-Gew. 0·96 versetzt und bei 6° mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fallen dann goldgelbe Nadeln aus, welche mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und dann im Vacuum getrocknet werden. Salzsäure scheidet aus der Lösung Molybdäntrisulfid aus. Das Salz ist in Wasser mit goldgelber Farbe löslich.

Kaliumdisulfomolybdat, $K_2MoO_2S_2$, entsteht in ähnlicher Weise wie das Ammoniumsalz, wenn eine mit Kalihydrat versetzte Lösung von Kaliummolybdat mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, oder wenn Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10}$, durch Schmelzen von Molybdänsäure mit Kaliumcarbonat erhalten, gepulvert in Kaliumsulfhydratlösung eingetragen und die Lösung mit Alkohol versetzt wird. Die goldgelbe Lösung muss von einem schweren, rothen Oel getrennt werden. Das Salz bildet kleine, goldgelbe, hygroskopische Krystallnadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Salzsäure, langsamer Essigsäure scheiden aus der Lösung Molybdäntrisulfid aus.

Das entsprechende Natriumsalz konnte nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Saures Ammmoniumpyrodisulfomolybdat, $(NH_4)HMo_2O_4S_3$, bildet sich, wenn man eine concentrirte Lösung von heptamolybdänsaurem Ammoniak, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, bei 90° tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat versetzt. Es scheidet sich ein feiner, rothgelber Niederschlag aus, der auf Zusatz von Salmiak beim Erkalten der Flüssigkeit sich zu Flocken zusammenballt und beim Trocknen rothbraun wird. Das Salz ist in Wasser mit gelber Farbe etwas löslich. Verdünnte Natronlauge löst dasselbe zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten Natriumpyrodisulfomolybdänsäure ausscheidet; verdünnte Kalilauge giebt auf diese Weise nur Spuren des Kaliumsalzes. Concentrirte Alkalilösung entzieht dem Salze Schwefel und hinterlässt olivengrünes Molybdändioxyd. Bei der Behandlung mit Ammoniak löst sich ein Theil des Salzes mit goldgelber Farbe zu Ammoniumdisulfomolybdat, während ein dunkelbrauner Rückstand bleibt, der wahrscheinlich das Oxysulfid, MoO_2S, darstellt. Behandelt man das Salz mit überschüssigem Schwefelammonium, so erhält man eine dunkelrothe Auflösung, aus welcher sich normales Ammoniumsulfomolybdat ausscheidet:

$$(NH_4)HMo_2O_4S_3 + 5(NH_4)_2S = 2(NH_4)_2MoS_4 + 7NH_3 + 4H_2O.$$

Primäres Kaliumpyrodisulfomolybdat erhält man, wenn man eine fast zum Sieden erhitzte Lösung von Kaliummolybdat, K_2MoO_4, mit Kaliumsulfhydrat versetzt, worauf sich auf Zusatz von Chlorammonium ein citrongelber Niederschlag bildet. Das Salz entsteht auch durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die entsprechende Ammoniumverbindung. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Die Salze der Pyrodimolybdänsulfosäure mit den Erdalkali-, Erd- und schweren Metallen sind unlöslich und gelb bis braun gefärbt. Das Lithium- und Rubidiumsalz sind leicht, das Cäsiumsalz ist schwer in Wasser löslich.

Molybdänselenid, $MoSe_3$. Wenn man die Lösung eines Molybdats mit Selenwasserstoff sättigt, so färbt sie sich dunkelbraun. Säuren fällen aus dieser Lösung ein braunes Selenid, das indessen mit einem blaugrauen Körper vermischt ist [Uelsmann (64)].

Verbindungen mit Stickstoff und Phosphor.

Molybdännitrid, Mo_3N_2. Durch Erhitzen von Molybdänpentachlorid oder Molybdänsäure in Ammoniakgas entstehen nach Uhrlaub (32) die Verbindungen Mo_3N_2 und, bei gesteigerter Temperatur, Mo_5N_4. Wöhler giebt an, dass sich durch Einwirkung der Molybdänchloride auf Salmiak ein schwarzer Körper von halb metallischem Aussehen bildet, welcher Wasserstoff und Stickstoff enthält. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt aus demselben Ammoniak; er brennt an der Luft unter Bildung von Molybdänsäureanhydrid. Uhrlaub beschreibt noch die Verbindungen $Mo_5N_{10}H_4$ und $Mo_9N_{10}H_4$, Tuttle (65) die Verbindung $Mo_3N_4H_4$,

welche durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das aus Chlor und Molybdän erhaltene Chlorid entstehen. Alle diese Verbindungen gehen beim Erhitzen mit Ammoniak auf Weissgluth in Molybdän über.

Molybdänphosphid, MoP, wurde von WÖHLER und RAUTENBERG (66) durch starkes Erhitzen eines Gemisches von Molybdänsäure und kalkhaltiger Phosphorsäure im Kohletiegel dargestellt. Es bildet sich eine metallische, graue Masse, deren Hohlräume mit kleinen Krystallen ausgekleidet sind; man reinigt dieselbe durch Waschen erst mit Salzsäure, dann mit Natronlauge. Das Phosphid hat das Vol.-Gew. 6·17, ist schwer schmelzbar und leitet die Elektricität. An der Luft oxydirt sich der Körper und wird durch Salpetersäure in Phosphorsäure und Molybdänsäure verwandelt. In geschmolzenem Salpeter wird er unter Flammenerscheinung oxydirt. Im Chlorstrom erhitzt, bildet er unter Lichtenwickelung Molybdänchlorid und Phosphorchlorür.

Analytisches Verhalten.

1. Molybdänsesquioxydsalze. Das Molybdänhydroxyd wird von Säuren nur schwierig, nach dem Glühen garnicht gelöst. Die Salze sind in festem Zustande dunkelgrau oder schwarz, die Lösungen derselben schwarz oder bei Gegenwart von viel Säure dnnkelpurpurn und fast undurchsichtig. Der Geschmack der Lösungen ist adstringirend, aber nicht gerade metallisch. Gegen Reagentien verhalten sich die Lösungen folgendermaassen:

Kalihydrat, Ammoniak und Alkalicarbonate erzeugen einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänhydroxyd, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, bei Anwendung von Kaliumcarbonat oder -bicarbonat sehr wenig löslich ist.

Kohlensaures Ammoniak fällt ebenfalls Molybdänhydroxyd, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst und beim Kochen der Lösung wieder ausfällt.

Natriumphosphat fällt braunschwarzes, unlösliches Phosphat.

Ferrocyankalium erzeugt einen dunkelbraunen, im Ueberschuss des Reagens löslichen,

Ferricyankalium einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff fällt nicht sogleich, aber nach einiger Zeit braunschwarzes Molybdänsulfid.

Schwefelammonium bewirkt in der neutralen Lösung zunächst eine gelbbraune Fällung von Molybdänsulfid, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst.

Molybdänoxydsalze mit flüchtigen Säuren zersetzen sich beim Glühen, wobei das Oxyd in Molybdänsäure übergeht.

2. Molybdändioxydsalze. Das wasserfreie Dioxyd bildet keine Salze, das gewässerte löst sich nur schwierig in Säuren. Die aus Molybdän und Säuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entstandenen, löslichen Salze, sowie das Molybdäntetrachlorid lösen sich in Wasser mit dunkelbraunschwarzer Farbe. Bei Verdünnung mit Wasser wird die Lösung grün, braun bis gelb. Beim Erhitzen an der Luft wird die Lösung infolge von Oxydation leicht blau.

Kalihydrat bringt einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Molybdänbioxydhydrat hervor, der sich im Uebermaasse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in verdünntem Ammoniak auflöst.

Kohlensaure Alkalien erzeugen einen im Ueberschuss des Reagens auflöslichen, hellbraunen Niederschlag.

Ebenso wirkt Kaliumbicarbonat und Ammoniumcarbonat.

Natriumphosphat bewirkt einen hellbraunen Niederschlag.

Ferro- und Ferricyankalium verursachen dunkelbraune Niederschläge, die im Ueberschuss des betreffenden Fällungsmittels löslich sind.

Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit braunes Molybdänsulfid.

Schwefelammonium bringt in der neutralen Lösung einen gelbbraunen Niederschlag von Bisulfid hervor, der sich im Ueberschusse des Reagens auflöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird.

3. Molybdänsaure Salze. Die Alkalisalze der Molybdänsäure sind löslich in Wasser und Säuren. Die übrigen Molybdate sind meistentheils in neutralen Flüssigkeiten nicht oder wenig löslich, verwandeln sich aber durch Einwirkung von Säuren in lösliche saure Molybdate.

In den Lösungen der molybdänsauren Alkalien bringt Chlorcalcium einen weissen Niederschlag hervor, der in Salzsäure und Salpetersäure löslich ist. In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Aehnlich verhält sich Chlorbarium; der Niederschlag tritt auch in verdünnten Lösungen sofort auf.

Silbernitrat fällt weisses molybdänsaures Silber, welches in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen gelblich weissen Niederschlag hervor, der sich in Salpetersäure auflösst und durch Einwirkung von Ammoniak schwarz wird.

Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff bringt in den mit Salzsäure angesäuerten Molybdatlösungen allmählich einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän hervor. Es wird das Molybdän nicht vollständig ausgefüllt, die in Lösung bleibenden Spuren ertheilen der Flüssigkeit eine grüne bis bläuliche Farbe. Nur durch öfteres Erwärmen und wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man schliesslich alles Molybdän entfernen.

Schwefelammonium ruft je nach der Concentration der Lösung eine goldgelbe bis braunrothe Färbung hervor. Verdünnte Säuren fällen aus dieser Lösung braunes Molybdäntrisulfid. Durch Glühen des getrockneten Niederschlages entsteht schweflige Säure und sublimirende Molybdänsäure.

Wenn man eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit Salpetersäure versetzt, so dass ein etwa entstehender Niederschlag sich wieder auflöst, und dann eine geringe Menge einer Phosphat-Lösung zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb und lässt dann einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak ausfallen, welcher in Wasser und Säure vollständig unlöslich ist. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Zink, Zinn, Zinnchlorür, Eisenvitriol, organische Stoffe, bewirken in den Molybdatlösungen das Auftreten von Färbungen, die je nach dem Grade der Concentration blau, grün, schwarzbraun sind.

Die Molybdänverbindungen färben die Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr in der inneren Flamme schön grün. In der äusseren Flamme ist die Färbung schwächer. Auf Zusatz von Zinn wird die Perle nicht braunroth, wie es bei der

durch Kupferoxyd gefärbten der Fall ist. Die Boraxperle wird von Molybdänverbindungen in der inneren Flamme braunroth gefärbt. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, werden die Oxyde zu metallischem Molybdän reducirt.

Quantitative Bestimmung.

Um den Sauerstoffgehalt eines Molybdänoxyds zu bestimmen, bringt man eine gewogene Menge in ein Kugelrohr aus schwer schmelzendem Glase, reducirt bei starker Hitze das Oxyd mittelst vollständig trocknen und reinen Wasserstoffs zu Metall und bestimmt das gebildete Wasser, das man in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen hat.

Die Molybdänsäure kann aus ihren Auflösungen in Ammoniak oder Säuren nicht durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes bestimmt werden, da dieselbe, wenn auch schwer, besonders bei Zutritt der Luft flüchtig ist. Besser reducirt man die Substanz bei mässiger Glühhitze zu nicht flüchtigem Molybdänoxyd. Wenn die Molybdänsäure in alkalischer Auflösung ist, so scheidet man dieselbe nach Neutralisation der Lösung mit Salpetersäure durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ab. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag nimmt man möglichst vollständig vom Filter und wäscht dieses dann mit etwas warmer Salpetersäure aus. Diese Lösung dampft man im Tiegel zur Trockne, setzt den Niederschlag hinzu und erhitzt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Die Gegenwart eines Chlorids in der Lösung ist insofern unzuträglich, als dann auch Quecksilberchlorür gefällt wird und der Niederschlag dadurch sehr voluminös wird. Nach Entweichen der (giftigen) Quecksilberdämpfe wägt man Molybdänoxyd.

Aus sauren verdünnten Lösungen kann man die Molybdänsäure durch überschüssigen Schwefelwasserstoff als braunes Sulfid fällen. Das Filtrat, besonders aber das Waschwasser, ist indessen infolge eines Molybdängehaltes bläulich gefärbt. Man muss deshalb beides erwärmen und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch sich noch ein wenig Molybdänsulfid ausscheidet. Die Operation wird wiederholt, bis aus dem Filtrat kein Sulfid mehr gefällt wird. Das braune Sulfid, MoS_3, wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach vorsichtigem Trocknen gewogen. Eine gewogene Menge davon wird im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel so lange mässig erhitzt, bis kein Schwefel mehr entweicht. Das entstandene graue Molybdänsulfid, MoS_2, wird gewogen und daraus der Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch die Lösung der Molybdänsäure mit Ammoniak neutralisiren und darauf mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium versetzen, sodass das entstandene Schwefelmolybdän gelöst bleibt. Aus der goldgelb gewordenen Lösung wird dasselbe durch eine Säure gefällt und wie vorhin behandelt. Auch hierbei können im Filtrat Spuren von Molybdän enthalten sein.

Gelbbleierz und ebenso Molybdänglanz schliesst man nach dem Pulverisiren durch Schmelzen mit Soda und Schwefel auf. Beim Auslaugen der Schmelze bleibt Schwefelblei ungelöst zurück; in Lösung ist Natriumsulfomolybdat. Durch Zusatz von Säure wird Molybdänsulfid MoS_3 gefällt, das wie vorhin behandelt wird.

In manchen Ofensauen ist neben Eisen als Hauptbestandtheil ausser vielen andern Metallen auch Molybdän enthalten. Man zersetzt zweckmässig die Substanz durch allmähliches Erhitzen im Chlorstrom in einer Doppelkugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase. Die Vorlage enthält ausser Chlorschwefel und Chlor-

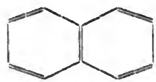
phosphor die Chloride von Eisen, Molybdän und eventuell Vanadin. Bei Abwesenheit des letzteren übersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak und setzt Schwefelammon im Ueberschuss zu, wodurch das Eisen gefällt wird, das Molybdän in Lösung geht. Ist Vanadin zugegen, so fällt man das Molybdän mit Schwefelwasserstoff.

Auf volumetrischem Wege kann man Molybdänsäure, die eventuell aus niedrigeren Oxyden oder Schwefelverbindungen durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gebildet wird, bestimmen, indem man dieselbe in salzsaurer Lösung durch Zink zu Molybdänchlorid, Mo_2Cl_6, reducirt. Behandelt man die dunkel gefärbte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung, so wird sie allmählich farblos, bis die Farbe des Chamäleons auftritt [von der Pfordten (68)].

Muthmann (69) bestimmt die Oxydationsstufe eines in Lösung befindlichen Molybdänoxyds auf die Weise, dass ein bestimmtes Volumen der zu prüfenden Lösung mit Kaliumpermanganatlösung direkt titrirt wird, dann das gleiche Volumen mit Zink und Salzsäure reducirt, und die Mo_2O_3-Lösung mit Chamäleon zu Molybdänsäure oxydirt wird. Das gesuchte Sauerstoffverhältnis entspricht dem Verhältnis der verbrauchten Cbcm. Chamäleon. R. Biedermann.

N

Naphtalingruppe. Einleitung und Theoretisches.*) Das Naphtalin ist im Jahre 1826 von GARDEN entdeckt worden (1), FARADAY stellte im Jahre 1826 seine Zusammensetzung fest (2). Ueber seine Constitution hat ERLENMEYER zuerst die Ansicht ausgesprochen (3), welche auch heute noch als ziemlich allgemein angenommen betrachtet werden kann, und welche sich an die kurz vorher von KEKULÉ über die Constitution des Benzols vorgebrachte Hypothese anschliesst. Danach besteht das Naphtalin aus 2 Benzolkernen, die 2 gemeinschaftliche Kohlenstoffatome besitzen:



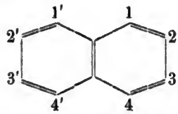
GRÄBE ist es gelungen, die Richtigkeit dieser Formel unter Voraussetzung der Sechseckformel für das Benzol zu erweisen (4). Sein Beweis beruht vornehmlich darauf, dass aus Bichlornaphtochinon durch Oxydation Phtalsäure gebildet wird, während durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid Pentachlornaphtalin entsteht, welches bei der Oxydation Tetrachlorphtalsäure liefert. Daraus lässt sich unschwer folgern, dass im Naphtalin zwei mit einander verbundene Benzolkerne enthalten sein müssen. Zu derselben Ansicht führen die Synthesen des Naphtalins und seiner Derivate, namentlich die von FITTIG und ERDMANN gefundene elegante Synthese des α-Naphtols (5).

Diese Formel ist daher auch dem Folgenden zu Grunde gelegt. Die sich aus derselben ergebenden Isomerieverhältnisse stimmen mit der Erfahrung vollständig überein. Dieselbe verlangt nämlich 2 isomere Monosubstitutionsprodukte und bei dem Eintritt gleicher substituirender Gruppen (6):

*) 1) Ann. of Philosophy 15, pag. 74. 2) Philos. Trans. 1826. 3) Ann. Chem. Pharm. 137, pag. 346. 4) Ann. Chem. 149, pag. 1, u. Bd. 238, pag. 318. 5) Ann. Chem. 227, pag. 245. 6) Vergl. REVERDIN u. NÖLTING, Sur la Constitution de la Naphtaline, Genève. 7) Ann. Chem. 183, pag. 228. 8) Ann. Chem. 189, pag. 145. 9) Ber. 9, pag. 1736 u. 10, pag. 549. 10) ERDMANN, Ann. 247, pag. 306. 11) ERDMANN und KIRCHHOFF, Ann. 247, pag. 366. 12) BAMBERGER, Ber. 20, pag. 237. 13) Ber. 18, pag. 2881, und 19, pag. 1131. 14) Vergl. Art. Aldehydine, Bd. 1. 15) Ber. 21, pag. 1460. 16) BERNTHSEN, Ber. 17, pag. 1945; BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 18, pag. 203; 19, pag. 164 u. 20, pag. 934. 17) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Ber. 16, pag. 425 u. 18, pag. 2747. 18) DACCOMO, Ber. 21, pag. 2962.

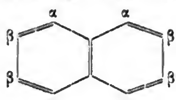
10 Disubstitutionsprodukte,
14 Trisubstitutionsprodukte,
22 Tetrasubstitutionsprodukte,
14 Pentasubstitutionsprodukte,
10 Hexasubstitutionsprodukte,
2 Heptasubstitutionsprodukte,
1 Octosubstitutionsprodukt.

Die Monosubstitutionsprodukte sind entsprechend dem allgemeinen Gebrauch als α- und β-Verbindungen bezeichnet, während bei den mehrfach substituirten Derivaten wie beim Benzol für die einzelnen Wasserstoffatome Zahlen und zwar der Formel



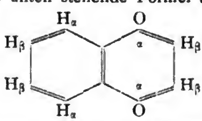
entsprechend gebraucht wurden. Diese Zahlen werden nun wie bei den aromatischen Verbindungen benutzt, um den Ort der eingetretenen Gruppen zu bezeichnen, indem man vor den Namen der Verbindung die betreffenden Zahlen in der Reihenfolge setzt, wie die vorhandenen substituirenden Gruppen im Namen genannt werden. In manchen Fällen, nämlich da, wo die Constitution der betreffenden Verbindung noch unbekannt ist oder es sich darum handelte, einer älteren Bezeichnungsweise gerecht zu werden, sind griechische Buchstaben in eckigen Klammern gebraucht. Diese drücken dann also keine bestimmte Stellung aus.

Hinsichtlich der Ortsbestimmung war man anfangs der Meinung, die substituirenden Gruppen in den α-Verbindungen seien in Metastellung zu den ausgezeichneten, beiden Kernen angehörenden Kohlenstoffatomen. Dies hat sich aber später als unrichtig erwiesen, die α-Verbindungen haben den Substituenten in Ortho-, die β-Verbindungen in Metastellung zu den genannten Kohlenstoffatomen, wie dies die folgende Figur veranschaulicht:



Dies ist schon durch Versuche von Liebermann und Dittler (7) sehr wahrscheinlich geworden.

Diese Forscher haben nämlich von dem damals einzig bekannten Naphtochinon nachgewiesen, dass es die beiden O-Atome in αα-Stellung enthalte. Da man nun damals nur Parachinone kannte, so war für das Chinon und damit auch für die α-Derivate die unten stehende Formel allein berechtigt:



Allein diese Schlüsse wurden durch die Entdeckung eines zweiten Naphtochinons durch Stenhouse und Groves (8) wieder zweifelhaft. Reverdin und

NÖLTING (6) konnten aber darthun, dass auch eine Reihe anderer Thatsachen zu denselben Schlüssen führen und schliesslich ist durch die oben erwähnte Synthese des α-Naphtols jeder Zweifel beseitigt.

Dass 4 identische α-Stellungen im Naphtalin vorkommen, hat ATTERBERG durch zwei Reihen von Thatsachen erwiesen (9), in Bezug auf welche auf das Original verwiesen sei. Dass nun auch 4 β-Stellungen existiren, ist zum mindesten sehr wahrscheinlich.

Was nun die Stellungsfragen bei bestimmten Verbindungen betrifft, so werden diese ähnlich wie in der aromatischen Reihe dadurch gelöst, dass man die betreffenden Körper durch einfache Umsetzungen in solche verwandelt, deren Constitution bekannt ist. Hier sind allerdings die Verhältnisse meist viel complicirter, namentlich aber tritt hier eine Frage in den Vordergrund, welche bei den Derivaten des Benzols überhaupt nicht gestellt werden kann, nämlich ob die Verbindung alle Substituenten in einem Kern oder in beiden enthält, welche namentlich durch die Oxydation und Untersuchung der entstandenen Phtalsäuren gelöst wird. Bildet sich Phtalsäure selbst oder eine Phtalsäure, welche noch alle Substituenten des ursprünglichen Körpers enthält, so gehören diese natürlich einem einzigen Kern an, während man sonst aus dem Substitutionsgrade des gebildeten Phtalsäurederivats die nöthigen Schlüsse ziehen kann.

Hinsichtlich der Verbindungen, in welche man die anderen umzuwandeln sucht und deren Constitution man als bestimmt ansieht, so sind es bei den Monosubstitutionsprodukten namentlich Naphtol, Naphtylamin etc. Bei den Bisubstitutionsprodukten waren es früher namentlich die Chinone, die Diamine und Dichlornaphtaline. Dazu sind neuerdings die Amidosulfosäuren getreten, die je nach Wunsch in Sulfosäure oder Amin verwandelt werden können, wodurch ihre Constitution bis auf die Frage, ob die Substituenten in einem oder in beiden Kernen enthalten sind, was wieder durch Oxydation lösbar ist, bestimmt ist (10).

Auch die 3 Chlornaphtole und die diesen entsprechenden Dichlornaphtaline können in dieser Art verwerthet werden, nachdem es möglich geworden, aus ihrer Synthese ihre Constitution mit Sicherheit zu entnehmen (11).

Eine Eigenthümlichkeit des Naphtalins, die für die ganze Reihe von Wichtigkeit ist und doch erst spät erkannt wurde, ist die sogen. Peristellung (12). Man versteht darunter die Beziehungen, welche 2 in 1 und 1′ oder 4 und 4′ stehende Substituenten zeigen. EKSTRAND hat nämlich gezeigt, dass solche Verbindungen ganz ähnliche Reaktionen zeigen (innere Condensationen nämlich), wie die aromatischen Orthoverbindungen. Er hat dies bei mehreren Verbindungen nachgewiesen, u. A. stellte er ein Naphtostyril und ein Naphtolacton dar und konnte auch zeigen, dass das Naphtalindiamin, welches nach LADENBURG die Aldehydinreaction zeigt (14), auch die beiden Amidoreste in Peristellung enthält. Später hat dann BAMBERGER darthun können (12), dass auch das Acenaphten und die Naphtalsäure in dieselbe Reihe gehören. Ferner sei bemerkt, dass vielleicht auch ein in diese Reihe gehörendes Chinon existirt. Wenigstens giebt F. QUINCKE an, aus Mononitroacenaphten durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ein Mononitronaphtochinon erhalten zu haben, dessen beiden O-Atome die Peristellung besitzen sollen (15).

Vorkommen. Den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Naphtalinverbindungen bildet das Naphtalin, welches aus dem Steinkohlentheer erhalten wird (s. u.). Neuerdings hat sich aber auch gezeigt, dass sich einige Naphtalinverbindungen in der Natur finden. Dahin gehört vor allem das Hydrojuglon

oder eigentlich die Hydrojuglone, 2 isomere Trioxynaphtaline, die sich in den Wallnussschalen finden (16), und das Juglon, ein Oxynaphtochinon (BERNTHSEN). Der Zusammenhang des Santonins mit dem Naphtalin ist schon früher durch CANNIZZARO dargethan worden, doch ist die Constitution des letzteren noch nicht völlig geklärt (17). Neuerdings wird auch die Filixsäure als Abkömmling des Naphtalins angesprochen (18) und vielleicht muss auch die Lapachosäure dahin gerechnet werden.

Inhaltsübersicht.

23. Ketonsäuren.
24. Furfuranderivate.
25. Pyrrolderivate.
26. Naphtochinoline.
27. Naphtacridine.

Anhang.

Indonaphten- oder Indenderivate.
Hydrindenderivate.
Oxythionaphten.
Thiophten.
Santonin, Filixsäure, Lapachosäure.

Naphtalin, $C_{10}H_8$.*) Vorkommen in der Natur im Rangoon-Theer (1). Bildet sich gewöhnlich, wenn organische Dämpfe der Glühhitze ausgesetzt

*) 1) WARREN u. STORER, Journ. pr. Chem. 102, pag. 441. 2) REICHENBACH, Jahresber. Berz. 12, pag. 307. 3) BERTHELOT, Ann. chem. phys. [3] 33, pag. 295; Ann. Chem. 81, pag. 108. 4) MAGNUS, Ann. phys. 90, pag. 1. 5) BERTHELOT, Compt. rend. 63, pag. 788, 834, 988; Ann. Chem. 142, pag. 251. 6) BERTHELOT, Bull. soc. chim. [2] 9, pag. 456; Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 247. 7) BERTHELOT, Jahresber. 1851, pag. 437, 504. 8) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 7, pag. 218. 278, 306. 9) LETNY, Ber. 1878, pag. 1210. 10) RUDNEW, Jahresber. 1881, pag. 1322. 11) ATTERBERG, Ber. 1878, pag. 1222. 12) GOLDSCHMIEDT und SCHMIDT, Wiener Acad. Ber. 83, pag. 16. 13) ARONHEIM, Ber. 1873, pag. 67; Ann. 171, pag. 233; RADZICZEWSKI, Ber. 1876, pag. 261. 14) WREDEN, ZNATOWICZ, Ber. 1876, pag. 1606. 15) BRUNNER und BRANDENBURG, Ber. 1878, pag. 698. 16) BAEYER und PERKIN, Ber. 1884, pag. 448. 17) LUNGE, Industrie der Steink.-Theer Destill. pag. 218. Braunschweig 1882; VOHL, Journ. pr. Chem. 102, pag. 29; BALLO, DINGL. 202, pag. 377; BALLO, Jahresber. 1871, pag. 755; WAGNER's Jahresber. 1872, pag. 696; Jahresber. 1871, pag. 755. 18) LUNGE, Ber. 1881, pag. 1755. 19) STENHOUSE u. GROVES, Ber. 1876, pag. 683. 20) LUNGE, Ber. 1881, pag. 1756. 21) WATSON SMITH, Ber. 1879, pag. 1420. 22) DINGL. 236, pag. 237; Ber. 1879, pag. 715; WAGNER's Jahresber. f. 1880, pag. 897; J. LIVEREY u. J. KIDD, D.-R.-Pat. 2075 u. die Zusätze D.-Reichs-Pat. 8644, 9840, 19012. 23) Ber. 1876, pag. 200; WAGNER's Jahresber. f. 1876, pag. 495. 24) Berl. klin. Wochenschrift 1881, No. 48; 1882, No. 8; 1883, No. 16; LANGENBECK's Archiv Heft 2; ERNST FISCHER, La naphtaline en médecine et en agriculture, Paris et Strassbourg 1882. 25) GROTH, Ber. 1870, pag. 453. 26) KOPP, Ann. 95, pag. 329. 27) CRAFTS, Bull. soc. chim. 39, pag. 282. 28) VOHL, Journ. pr. Chem. 102, pag. 29; DINGL. 186, pag. 138. 29) KOPP, Ann. Chem. 95, pag. 329. 30) R. SCHIFF, Ann. 223, pag. 261. 31) RAMSAY, Chem. Soc. J. [2] 39, pag. 65; Jahresber. 1881, pag. 43. 32) NASINI u. BERNHEIMER, Gazz. chim. ital. 15 pag. 84; GLADSTONE, Chem. Soc. J. [2] 8, pag. 147; Jahresber. 1870, pag. 167. 33) KANONNIKOW, Journ. pr. Chem. [2] 31, pag. 348. 34) STOHMANN, Journ. pr. Ch. [2] 31, pag. 295. 35) LALLEMAND, Compt. rend. 77, pag. 1218; Jahresber. 1873, pag. 157. 36) LUPTON, Chem. News 33, pag. 90. 37) OTTO u. MÖRIES, Ann. 147, pag. 177. 38) G. v. BECHI, Ber. 1879, pag. 1978. 39) KLETZINSKY, Jahresber. 1865, pag. 561. 40) BERTHELOT, Compt. rend. 63, pag. 1078. 41) WATSON SMITH, Chem. News 22, pag. 296; Ber. 1871, pag. 888. 42) FRIEDEL und CRAFTS, Bull. Soc. chim. 39, pag. 195; Die chem. Industrie 1878, pag. 411. 43) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 75, pag. 2767; Jahresber. 1872, pag. 417. 44) BLEUNARD und VRAU, Comptes rendues 94, pag. 534; Ber. 1882, pag. 935. 45) NEUHOFF, Annal. 136, pag. 342. 46) HERMANN, Ann. 151, pag. 63. 47) MERZ u. WEITH, Ber. 1877, pag. 756; SCHELNBERGER, Ber. 1877, pag. 753. 48) LAURENT, Ann. 76, pag. 301. 49) LEEDS, Am. Chem. J. 1880, 2, pag. 283; Jahresber. 1880, pag. 386. 50) BUNGE, Ber. 1871, pag. 289. 51) MERZ u. WEITH, Ber. 1870, pag. 195; MERZ u. EBERT, Ebend. 1876, pag. 592. 52) ARMSTRONG, Chem. Soc. J. [2] 9, pag. 176; Zeitschr. Chem. 1871, pag. 321. 53) BERTHELOT, Bull. soc. chim. [2] 9, pag. 284; Zeitschr. Chem. 1867, pag. 310. 54) WREDEN u. SNATOWICZ, Ber. 1876, pag. 278; Ann. 187, pag. 164. 55) HARTLEY, Chem. Soc. Journ. [2] 39, pag. 161. 56) BEILSTEIN und

werden, so beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol, Aether, Essigsäure, flüchtigen Oelen, ferner von Aethylen, Acetylen, Toluol durch glühende Röhren.

KURBATOW, Ann. Chem. 202, pag. 214. 57) LOSSEN, Ann. Chem. 144, pag. 71. 58) LEEDS, Ber. 1881, pag. 1382. 59) GROVES, Ann. Chem. 167, pag. 357. 60) BERTHELOT, Compt. rend. 63, pag. 836; Ann. Chem. 143, pag. 97. 61) ABELJANZ, Ber. 1872, pag. 1027. 62) W. SMITH u. DAVIS, Chem. Soc. J. [2] 41, pag. 411; Ber. 1883, pag. 243. 63) G. LINK, Ber. 1886, pag. 275 P. 64) GRÄBE und GUYE, Ber. 1872, pag. 678; Ber. 1883, pag. 3028. 65) v. PECHMANN, Ber. 1883, pag. 516. 66) BAEYER, Ber. 1868, pag. 127; Ann. 155, pag. 276. 67) WREDEN und ZNATOVICZ, Ber. 1876, pag. 1606; Journ. d. russ. chem. Ges. 8, pag. 149; 9, pag. 183. 68) AGRESTINI, Cazz. chim. ital. 12, pag. 495; Ber. 1883, pag. 796. 69) LOSSEN u. ZANDER, Ann. 225, pag. 112. 70) LAURENT, Ann. chim. phys. 52, pag. 275; 59, pag. 196; 76, pag. 283; Jahresber. BERZ. 16, pag. 349. 71) P. u. E. DEPOUILLY, Bull. soc. chim. [2] 4, pag. 10; Ann. 137, pag. 373. 72) E. FISCHER, Ber. 1878, pag. 735, 411. 73) LEEDS nnd EVERHARDT, Am. Chem. Soc. Journ. 1880, 2, pag. 205; Ber. 1880, pag. 1870. 74) SCHWARZER, Ber. 1877, pag. 379. 75) FAUST u. SAAME, Ann. 160, pag. 66. 76) LAURENT, Jahresber. BERZ. 21, pag. 506. 77) KRAFFT u. BECKER, Ber. 1876, pag. 1089. 78) WIDEMANN, Ber. 1882, pag. 2161. 79) GRIMAUX, Bull. soc. chim. [2] 18, pag. 205; Compt. rend. 75, pag. 351; 76, pag. 575; Jahresber. 1872, pag. 422; 1873, pag. 443. 80) SCHULTZ, Steinkohlentheer 1886, pag. 232. 81) LAURENT, Ann. Chem. 76, pag. 238. 82) NEUHOFF, Ann. 136, pag. 342. 83) GRIMAUX, Bull. soc. chim. 19, pag. 396. 84) LAURENT, Ann. chim. phys. 59, pag. 196; Jahresber. BERZ. 16, pag. 349; Ann. 8, pag. 13. 85) FAUST u. SAAME, Ann. 160, pag. 65. 86) CARIUS, Ann. 114, pag. 140. 87) DE KONINCK und MARQUART, Berichte 1872, pag. 11. 87) SCHAEFFER, Ber. 1869, pag. 90; Ann. 152, pag. 279. 89) CLAUS u. OEHLER, Ber. 1882, pag. 312. 90) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 317 u. 927. 91) GASIOROWSKI u. WAYSS, Ber. 1885, pag. 1936. 92) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés, Mulhouse 1888, pag. 30. 93) RYMARENKO, Journ. russ. chem. Ges. 8, pag. 141. 94) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 28, pag. 509. WIDMANN, Bull. soc. chim. [2] 28, pag. 505; Jahresber. 1877, pag. 407. 96) ZININ, Journ. pr. Chem. 33, pag. 36. 97) LOSSEN, Ann. 144, pag. 88. 98) ROUX, Bull. soc. chim. 45, pag. 515. 99) CLEVE, Bull. soc. chim. 25, pag. 256; Ofversight of Kongl-Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, Stockholm 1876, No. 3, 77. — 100) RYMARENKO, Ber. 1876, pag. 663. 101) CELVE u. JUHLIN-DANNFELT, Kongl. Vetenskaps Acad. Förhandl. 1876, No. 3, pag. 83; Bull. soc. chim. [2] 25, pag. 258; Jahresber. 1876, pag. 405. 102) LIEBERMANN u. PALM, Ann. 183, pag. 267; Ber. 1876, pag. 500. 103) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 16, pag. 1627. 104) CLEVE, Ber. 1887, pag. 1990. 105) WIDMAN, Ber. 1882, pag. 2160. 106) FITTIG u. ERDMANN, Ber. 1883, pag. 43; Ann. 227, pag. 242. 107) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 1887, pag. 1703 u. f.; 3075. 108) BAMBERGER und ALTHAUSSE, Ber. 1888, pag. 1903. 109) CLEVE, Ber. 1887, pag. 449. 110) CLEVE, Bull. soc. chim. 29, pag. 414, 499; Kongl-V.-Acad. Förhandl. 1878, No. 2, 31. 111) CLEVE, Ber. 1886, pag. 2179. 112) CLAUS u. VOLZ, Ber. 1885, pag. 3158. 113) ARNELL, Bull. soc. chim. 45, pag. 184; FORSLING, Ber. 1886, pag. 1715. 114) KRAFFT u. BECKER, Ber. 1876, pag. 1088. 115) WIDMANN, Om naftalins klorförningar. Akad. Afhandling Upsala 1877, pag. 42. 116) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 1187; Kongl-Vetenskaps-Acad. Förhandlingar 1876, No. 5, pag. 15. 117) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 242. 118) JOLIN, Bull. soc. chim. 28, pag. 516. 119) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 27, pag. 409. 120) ATTERBERG, Berichte 1877, pag. 547. 121) ATTERBERG, Berichte 1876, pag. 317. 122) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 450. 123) ARMSTRONG, Ber. 1882, pag. 200. 124) ATTERBERG u. WIDMANN, Bull. soc. chim. [2] 28, pag. 513; Ber. 1877, pag. 1841. Ueber das γ-Dichlornaphtalin und seine Derivate. Upsala 1877. 125) ATTERBERG. Ber. 1876, pag. 926, 1187, 1730. 126) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 26, pag. 241, 244, 448, 540; Jahresbericht 1876, pag. 405. 127) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 29, pag. 414, 499. 128) CLAUS und ZIMMERMANN, Ber. 1881, pag. 1483. 129) ALEN, Bull. soc. chim. [2] 36, pag. 433; Jahresber. 1881, pag. 397; Ber. 1881, pag. 2830. 130) CLAUS u. DEHNE, Ber. 1882, pag. 320. 131) SOLARI, Inauguraldiss. Genf 1886. Sur les naphtalines bichlorées α et δ. 132) KANONNIKOFF, Ber. 1883, pag. 3051. 133) CLAUS u. MIELCKE, Ber. 1886, pag. 1182.

In grösseren Mengen entsteht es aus Gemischen von Benzol mit Aethylen oder Acetylen, aus Styrol mit den beiden letzteren, aus Acetylen mit Anthracen u. s. w.

134) CLAUS und KNYRIM, Ber. 1885, pag. 2924. 135) WIDMAN, Ber. 1879, pag. 959, 2228; Kongl. V.-Acad. Förh. 1879, No. 5, 79. 136) ALEN, Ber. 1884, pag. 437 R. 137) ALEN, Kongl. V.-Acad. Förh. 1884, No. 2. 138) LAURENT, Ann. chim. phys. 66, pag. 196; Jahresbericht BERZ. 18, pag. 474. 139) ALEN, Kongl. V.-Acad. Förh. Stockholm 1881, No. 9, 9. 140) GRAEBE, Ann. 149, pag. 8. 141) CLAUS u. SPRUCK, Ber. 1882, pag. 1401. 142) CLAUS u. VON DER LIPPE, Ber. 1883, pag. 1016. 143) LAURENT, Ann. 72, pag. 300. 144) CLAUS u. WENZLIK, Ber. 1886, pag. 1165. 145) RUOFF, Ber. 9, pag. 1487. 146) BERTHELOT u. JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 9, pag. 446. 147) WAHLFORSS, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 3. 148) GLASER, Ann. 135, pag. 41. 149) LAURENT, Ann. chim. phys. [2] 44, pag. 218; 59, pag. 196; Jahresber. BERZ. 16, pag. 349. 150) OTTO u. MÖRIES, Ann. 147, pag. 164. 151) MERZ, WEITH u. SCHELNBERGER, Ber. 1877, pag. 746. 152) ROTHER, Ber. 1871, pag. 850. 153) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constit. d. la naphtaline etc. 1888, pag. 32. 154) GNEHM, Ber. 1882, pag. 2721. 155) A. FOCK, Zeitschr. f. Krystallographie (1880) 4, pag. 590. 156) DUSART u. BARDY, Compt. rend. 74, pag. 1051. 157) LOSSEN, Ann. 144, pag. 88. 158) JOLIN, Bull. soc. chim. [2] 28, pag. 514; Jahresb. 1877, pag. 413. 159) MERZ und WEITH, Ber. 1882, pag. 2708. 160) BEILSTEIN und KURBATOW, Ann. 202, pag. 216. 161) LELLMANN u. REMY, Ber. 1886, pag. 810. 162) BRUNEL, Ber. 1884, pag. 1179. 163) CANZONERI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 424; Ber. 1883, pag. 422. 164) AGRESTINI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 495; Ber. 1883, pag. 796. 165) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 43, 1—9; Ber. 1883, pag. 421. 166) GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 7, pag. 24; 11, pag. 541; Ber. 1877, pag. 294; 1882, pag. 528. 167) CANZONERI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 425; Ber. 1883, pag. 422. 168) MELDOLA, Ber. 1879, pag. 1962. 169) GLASER, Ann. 135, pag. 40. 170) JOLIN, Bull. soc. chim. 28, pag. 514; Ueber einige Bromderivate des Naphtalins (Mittheilg. d. Königl. Ges. d. Wissenschaften, Upsala 1877). 171) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 267. 172) LAURENT, Ann. 76, pag. 298. 173) GUARESCHI. Richerche sui derivati della naftalina. Torino 1883. 174) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 262—300; Ber. 1884, 139 R. 175) MAGATTI, Gazz. chim. ital. 11, pag. 357. 176) DARMSTAEDTER u. WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 298. 177) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 506 u. f. 178) GMELIN, Handb. d. Chem. 4. Aufl. [1] pag. 72. 179) GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 142. 180) PRAGER, Berichte 1885, pag. 2158. 181) GMELIN, Handb. d. Chem. 7, pag. 34. 182) CLAUS u. WENZLIK, Ber. 1886, pag. 1169. 183) GESSNER, Ber. 1876, pag. 1510. 184) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 540; Kongl. V.-Acad. Förh. Stockholm 1876, No. 5, 71. 185) BIGINELLI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 152. 186) LAURENT, Jahresber. 1850, pag. 498. 187) GMELIN, Handb. d. Chem. 4. Aufl. 7 [1], pag. 68 u. f. 188) NÖLTING, Ber. 1886, pag, 135. 189) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 1885, pag. 518. 190) JACOBSON, Ber. 1881, pag. 803. 191) SCHERTEL, Ann. 132, pag. 91. 192) MAIKOPAR, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 711. 193) BILLETER, Ber. 1875, pag. 463. 194) ARMSTRONG, Ber. 1874, pag. 407. 195) STENHOUSE u. GROVES, Ber. 1876, pag. 682. 196) HALL, Phil. Magazine 17, pag. 304; Jahresber. 1858, pag. 350. 197) MAINZER, Ber. 1882, pag. 1412. 198) MAINZER, Ber. 1883, pag. 2016. 199) COSINER, Ber. 1881, pag. 58. — 200) BERZELIUS, Ann. chim. phys. 14, pag. 377; Ann. 28, pag. 39. 201) GERICKE, Ann. 100, pag. 216. 202) CLEVE, Bull. soc. chim. 25, pag. 25. 203) MICHAEL und ADAIR, Ber. 1877, pag. 585. 204) CHRUSCHTSCHOW, Ber. 1874, pag. 1167. 205) OTTO u. BECKURTS, Ber. 1878, pag. 2069. 206) MICHLER u. SALATHÉ, Ber. 1879, pag. 1789. 207) EKSTRAND, Bericht 1884, pag. 2601. 208) GESSNER, Ber. 1876, pag. 1500. 209) FARADAY, Philos. Transact. 1826. 2, pag. 140; POGG. Ann. 7, pag. 104; Ann. chim. phys. 7, pag. 104. 210) BERZELIUS, Ann. 28, pag. 9. 211) MERZ, Zeitschr. f. Chemie 1868, N. F. 4, pag. 393. 212) MERZ u, WEITH, Ber. 1870, pag. 195. 213) BERZELIUS, Ann. chim. phys. 44, pag. 377. 214) ARMSTRONG, Chem. Soc. Journ. [2] 9, pag. 176; Zeitschr. Chem. 1871, pag. 321. 215) MERZ u. MÜHLHAUSER, Ber. 1870, pag. 710. 216) REGNAULT, Ann. chim. phys. 65, pag. 87; Jahresber. BERZ. 18, pag. 473. 217) SCHAEFFER, Ann. 152, pag. 279. 218) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 506; Jahresber. 1875, pag. 648. 219) GUYARD, Bull. soc. chim. [2] 31, pag. 64. 220) KIMBERLY, Ann. 114, pag. 133. 221) WIDMAN, Ber. 1879, pag. 2228, 2231. 222) CARIUS, Ann. 114,

(2—8). Benzol allein auf Rothgluth erhitzt liefert kein Naphtalin, während letzteres von allen Homologen des Benzols gebildet wird (5). Naphtalin entsteht

pag. 145. 223) ELANDER, Bull. soc. chim. [2] 34, pag. 209. 224) CARLESON, Bull. soc. chim. 27, pag. 360; Jahresber. 1877, pag. 862. 225) WOLKOW, Zeitschr. f. Chemie 1871, pag. 422. 226) WOLKOW, Ber. 1872, pag. 142. 227) MERZ u. WEITH, Ber. 1870, pag. 196. 228) C. HÄUSSERMANN, Die Industrie der Theerfarbstoffe (Stuttgart 1881), pag. 70. 229) DARMSTAEDTER und WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 298. 230) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 26, pag. 444. 231) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 29, pag. 414. 232) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 202, pag. 215. 233) RIMARENKO, Ber. 1876, pag. 665. 234) WIDMAN, Ber. 1879, pag. 960, 963. 235) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 25, pag. 256; Jahresber. 1876, pag. 414. 236) GRÄBE u. GUYE, Berichte 1883, pag 3030. 237) GRÄBE, Ber. 1872, pag. 680. 238) FRIEDEL u. CRAFTS, Bull. soc. chim. 42, pag. 66. 239) EBERT u. MERZ, Ber. 1876, pag. 592. 240) DUSART, Zeitschr. f. Chemie 1867, N. F. 3, pag. 301. 241) BERZELIUS, Ann. 28, pag. 9. 242) ARMSTRONG u. GRAHAM, Ber. 1881, pag. 1286; Ber. 1882, pag. 204. 243) WEINBERG, Ber. 1887, pag. 2906. 244) SENHOFER, Ber. 1875, pag. 1486. 245) SENHOFER, Monatshefte 3, pag. 112; Wiener Akadem. Berichte 85, pag. 240. 246) ZININ, Journ. pr. Chem. 33, pag. 36. 247) ARNELL, Bull. soc. chim. 39, pag. 62; Ber. 1883, pag. 570; Kongl. V.-Akad. Förh. 1883, No. 6, pag. 63; Ber. 1884, R. pag. 47. 248) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 540; Ber. 1887, pag. 72. 249) ALEN, Bull. soc. chim. 36, pag. 433; Ber. 14, pag. 2830; Kongl. V.-Akad. Förh. 1881, No. 9, pag. 9. 250) ARNELL, Bull. soc. chim. 45, pag. 184; Kongl. V.-Akad. Förh. 1885, No. 5, pag. 21. 251) FORSLING, Ber. 1887, pag. 80. 252) WIDMAN, Ber. 1879, pag. 2228; Kongl. V.-Akad. Förh. 1879, No. 5, pag. 79. 253) WIDMAN, Ber. 1879, pag. 961; Kongl. V.-Akad. Förh. 1879, No. 1, pag. 3. 254) LAURENT, Ann. 72, pag. 297. 155) KOREFF, Berichte 1886, pag. 182. 256) ILINSKI, Ber. 1886, pag. 349. 257) GMELIN, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl. 4, pag. 78; Ann. chim. phys. [2] 59, pag. 376; Jahresber. BERZ. 16, pag. 361. 258) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 169, pag. 81; Zeitschr. Chem. II. 7, pag. 211. 259) DE AGUIAR, Ber. 1872, pag. 370, 897. 260) LIEBERMANN u. DITTLER, Ann. 183, pag. 225. 261) JACOBSON, Ber. 1881, pag. 1791. 262) C. HÄUSERMANN, Die Industrie der Theerfarbstoffe (Stuttgart 1881), pag. 67. 263) PIRIA, Ann. 78, pag. 32. 264) A. WURTZ, Progrès de l'Industrie das matières colorantes artificielles, Paris 1876, pag. 152. 265) ROUSSIN, Compt. rend. 52, pag. 796; Jahresber. 1861, pag. 643. 266) GUTHRIE, Chem. Soc. Journ. 13, pag. 129; Ann. 119, pag. 83. 267) LEEDS, Americ. Chem. Soc. 1880 [2], pag. 233; Ber. 1880, pag. 1993. 268) DE KONINCK und MARQUARDT, Ber. 1872, pag. 11. 269) SCHRÖDER, Ber. 1879, pag. 1613. 270) R. SCHIFF, Ann. 223, pag. 265. 271) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 316, 926. 272) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 262, 285. 273) BAUMHAUER, Berichte 1871, pag. 926. 274) DUSART, Jahresbericht 1861, pag. 644. 275) DARMSTAEDTER u. NATHAN, Ber. 1870, pag. 943. 276) DOERZ, Berichte 1870, pag. 291. 277) KLOBUKOWSKY, Ber. 1877, pag. 570. 278) LAURENT, Ann. chim. phys. 59, pag. 376; Jahresber. BERZ. 16, pag. 361. 279) G. SCHULTZ, Ber. 1884, pag. 478. 280) JAWORSKY, Journ. pr. Chemie 94, pag. 283. 281) BAEYER, Ber. 1874, pag. 1639. 282) BAEYER, Berichte 1875, pag. 615. 283) CANZONERI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 424. 284) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés. Mulhouse 1888, pag. 33. 285) LELLMANN u. REMY, Ber. 1886, pag. 236. 286) LELLMANN, Ber. 1887, pag. 891. 287) SANDMEYER, Ber. 1887, pag. 1496. 288) LIEBERMANN u. HAMMERSCHLAG, Ann. 183, pag. 272. 289) AGUIAR, Ber. 1872, pag. 370, 897. 290) TROOST, Jahresber. 1861, pag. 644. 291) MARIGNAC, Ann. 38, pag. 2. 292) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 1188, 1730. 293) AGUIAR u. BAYER, Ber. 1871, pag. 251, 438. 294) ROUSSIN, Compt. rend. 52, pag. 1033; Journ. pr. Chem. 84, pag. 181; DINGL. polyt. Journ. 160, pag. 450. 295) LIEBERMANN, Ber. 1870, pag. 905. 296) EKSTRAND, Ber. 1885, pag. 77; Kongl. V.-Acad.-Förh. 1885, No. 2, pag. 11; Ber. 1885, pag. 2881; Kongl. V.-Akad.-Förh. 1885, No. 9, pag. 5. 297) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 1188, 1730. 298) DE AGUIAR, Ber. 1870, pag. 27. 299) MÜHLHÄUSER, Ann. 141, pag. 214. — 300) GRAEBE und DREWS, Ber. 1884, pag. 1170. 301) STAEDEL, Ber. 1881, pag. 901; Ann. 217, pag. 173. 302) EKSTRAND, Ber. 1886, pag. 1131; Kongl. V.-Akad.-Förh. 1886, No. 5, pag. 143. 303) DE AGUIAR, Ber. 1872, pag. 905. 304) LAUTEMANN u. AGUIAR, Bull. soc. chim. [2] 3, pag. 256; Jahres-

daher bei der trockenen Destillation der Steinkohle, wo es sich im Theer ansammelt und in geringer Menge auch vom Leuchtgase fortgerissen wird; ferner bildet es sich beim Ueberleiten von kaukasischen Petroleumrückständen über glühende Holzkohle (9, 10) und bei der Destillation von Fichtenholztheer über hellroth glühende Coaksstücke (11). Schliesslich findet es sich auch noch in dem sogen. Stuppfett der Quecksilberfabriken.

Synthesen. Naphtalin entsteht beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über schwach glühenden Kalk, $C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2HBr + H_2$ (13), bei der Destillation von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd, $C_{10}H_{14} + O_3 = C_{10}H_8 + 3H_2O$ (14), sowie bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin bei 120° oder von Bromwasserstoff auf Monobromdimethylanilin bei 180° (15). Aus o-Xylylenbromid und der Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters entsteht der Hydronaphtalintetracarbonsäureester und hieraus durch Carboxyl- und Wasserstoffabspaltung das Naphtalin (16). Aus Phenylisocrotonsäure wird durch Wasser-

ber. 1865, pag. 566; Zeitschr. Chem. N. F. 1, pag. 365. 305) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 927; Kongl. V.-Akad.-Förh. 1876, No. 5, pag. 3. 306) ATTERBERG, Ber. 1877, pag. 547. 307) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 316, 926. 308) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constit. d. l. naphtaline et de ses dérivés 1888. Tableau I, No. 2, X. 309) WIDMAN, Bull. soc. chim. 28, pag. 509, 512; Om Naftalins klorföringar, Upsala 1877. 310) ATTERBERG, Ber. 1877, pag. 547; Kongl. V.-Akad. Förh. 1877, No. 4, pag. 9. 311) CLEVE, Bull. soc. chim. 29, pag. 499; Kongl. V.-Akad. Förh. 1878, No. 5, pag. 3. 312) ALÉN, Bull. soc. chim. 36, pag. 433; Kongl. V.-Akad. Förh. 1881, No. 9, pag. 9; Ber. 1881, pag. 2830. 313) CLAUS u. DEHNE, Ber. 1882, pag. 319. 314) LIEBERMANN u. SCHEIDING, Ann. 183, pag. 258; Ber. 1875, pag. 1108, 1651. 315) SCHEUFELEN, Ber. 1886, 95 R.; Ann. 231, pag. 152—195. 316) MERZ und WEITH, Ber. 1882, pag. 2708. 317) PARGER, Ber. 1885, pag. 2164. 318) Farbwerke, vorm. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING in Höchst a. M. 1880, pag. 2078. 319) CLEVE, Bull. soc. chim. 24, pag. 506; Kongl. V.-Akad. Förh. 1875, No. 9, pag. 13. 320) CLAUS, Ber. 1877, pag. 1304. 321) SCHMIDT und SCHAAL, Ber. 1874, pag. 1369. 322) D.-R.-P. 40571 vom 23. December 1885. 323) ALÉN, Bull. soc. chim. 39, pag. 63; Ber. 1883, pag. 570; Kongl. V.-Acad. Förh. 1883, No. 8, pag. 3. 324) ALÉN, Ber. 1884, pag. 437 R. 325) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie 1886, Bd. II, pag. 156. 326) MAUZELIUS, Ber. 1887, pag. 3404. 327) O. GÜRKE und CHR. RUDOLPH, in Höchst a. M., Ber. 1887, pag. 125, P. 328) ZININ, Journ. pr. Chem. 27, pag. 140. 329) BÉCHAMP, Ann. 92, pag. 401; Ann. chim. phys. [3] 42, pag. 186. 330) ROUSSIN, Jahresbericht 1861, pag. 643. 331) BÖTTGER, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 671. 332) KLOBUKOWSKY, Ber. 1877, pag. 571. 333) Badische Anilin- und Sodafabrik, Ber. 1881, pag. 1589; Deutsch.-R.-Pat. 14612 vom 22. II. 1880. 334) MERZ und WEITH, Berichte 1881, pag. 1300; Ber. 1881, pag. 2343. 335) BENZ, Ber. 1883, pag. 8. 336) CALM, Ber. 1832, pag. 609, 615. 337) SCHIFF, Jahresb. 1857, pag. 389; Journ. pr. Chem. 70, pag. 264; 71, pag. 108. 338) BALLO, Ber. 1870, pag. 288, 673. 339) PERKIN, Ann. 98, pag. 236. 340) SCHÜTZENBERGER u. WILM, Journ. pr. Chem. 75, pag. 117. 341) DU WILDES, Répert. de chimie appliquée 3, pag. 172; DINGL. pol. Journ. 162, pag. 293. 342) SCHIFF, Ann. 129, pag. 256. 343) LIEBERMANN u. a., Ann. 183, pag. 225. 344) HANTZSCH, Ber. 1880, pag. 1347. 345) MONNET, REVERDIN und NÖLTING, Bull. soc. chim. [2] 32, pag. 552; Jahresber. 1879, pag. 441. 346) PLIMPTON, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 633; Jahresber. 1880, pag. 734. 347) REVERDIN und NÖLTING, Ber. 1879, pag. 2306. 348) PIRIA, Ann. 78, pag. 64. 349) SCHIFF, Ann. 101, pag. 92. 350) GOPPELSRÖDER, Compt. rend. 82, pag. 1199; Jahresber. 1876, pag. 129. 351) BLEEKRODE, Ann. chim. phys. [2] 3, pag. 175. 352) SCHIFF, Ann. 101, pag. 91. 353) SCHOLTZ, Monatshefte 1, pag. 905. 354) WILLM u. SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1858, pag. 357. 355) HOFMANN, Ber. 1868, pag. 38. 356) ZININ, Ann. 108, pag. 228. 357) BALLO, Ber. 1873, pag. 247. 358) SMOLKA, Ber. 1886, pag. 144 R. 359) DACCOMO, Jahresber. 1884, pag. 1385. 360) DYSON, Chem. soc. Journ. 43, pag. 468. 361) BAMBERGER u. ALTHAUSSE, Ber. 1888, pag. 1789, 1892. 362) BAMBERGER und LODTER,

abspaltung glatt α-Naphtol gebildet, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin liefert (106).

Die Darstellung des Naphtalins (17) geschieht lediglich aus dem Steinkohlentheer und wird fabrikmässig im Grossen ausgeführt. Das bei der Destillation des Theers etwa zwischen 170 und 230° übergehende Produkt, das sogen. »Mittelöl,« wird zur Entfernung der Phenole mit Natronlauge behandelt, darauf destillirt und die Vorlage gewechselt, sobald das Uebergehende beim Erkalten ziemlich vollständig erstarrt; das so erhaltene Destillat wird durch Auspressen von anhängenden flüssigen Körpern möglichst befreit, darauf in der Wärme mit 5—10 § starker Schwefelsäure zur Entfernung der Chinolinbasen digerirt, alsdann mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Natronlauge, gewaschen und schliesslich sublimirt oder destillirt. — Das so erhaltene Naphtalin ist noch nicht vollständig rein und färbt sich an der Luft meist röthlich, vielleicht in Folge der Bildung von Rosolsäure aus Phenolen, welche dem Rohprodukte spurenweise anhängen (18). Zur Reinigung davon wird das Naphtalin wiederholt mit kleinen Mengen Schwefelsäure auf 180° erhitzt und jedes Mal mit Wasser destillirt, und zwar so oft, bis es sich bei 100° in concentrirter Schwefelsäure farblos auflöst (19). — LUNGE empfiehlt für denselben Zweck eine Be-

---

Ber. 1888, pag. 836. 363) GRÄBE, Ber. 1880, pag. 1850. 364) MERZ u. WEITH, Ber. 1880, pag. 1298. 365) MERZ u. WEITH, Ber. 1881, pag. 2343. 366) Patentblatt 1880, No. 24 und 1881, No. 2 P. A. 14978 (Patent nicht ertheilt). 367) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constit. d. l. Napht. etc. 1888, pag. 35. 368) LIEBERMANN u. JACOBSON, Ann. 211, pag. 36. 369) HARDEN, Chem. soc. Journ. 1887, I, pag. 40—47. 370) BAMBERGER u. MÜLLER, Ber. 1888, pag. 847. 371) BAMBERGER, Ber. 1887, pag. 2916. 372) BAMBERGER u. MÜLLER, Ber. 1888, pag. 1112. 373) SCHULTZ, Steinkohlentheer, 1886, pag. 369. 374) LANDSHOFF, Ber. 1878, pag. 638. 375) LIMPRICHT, Ann. 99, pag. 117. 376) BERNTHSEN u. TROMPETTER, Ber. 1878, pag. 1761. 377) SMITH, Chem. soc. Journ. 41, pag. 180, 182, 185; Ber. 1882, pag. 1579. 378) REUTER, Ber. 1875, pag. 23. 379) GIRARD und VOGT, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 68; Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 286. 380) STREIFF, Ann. 209, pag. 152. 381) FRIEDLÄNDER, Ber. 1883, pag. 2077, 2085. 382) FROTÉ u. TOMMASI, Bull. soc chim. (2) 20, pag. 67; Jahresb. 1873, pag. 717. 383) PAPASOGLI, Ann. 171, pag. 137. 384) WALITZKY, Ber. 1878, pag. 1938; Journ. russ. chem. Ges. 10, pag. 356. 385) GIRARD u. VOGT, Bull. soc. chim. 19, pag. 68. 386) HANTZSCH, Ber. 1880, pag. 2054. 387) HENRIQUES, Ber. 1884, pag. 2668. 388) CRAFTS, Ann. 202, pag. 5. 389) GRÄBE u. KNECHT, Ann. 202, pag. 1. 390) TOBIAS, Ber. 1882, pag. 2447. 391) KELBE, Ber. 1883, pag. 1200. 392) BIEDERMANN u. ANDREONI, Ber. 1873, pag. 342. 393) ROTHER, Ber. 1871, pag. 850. 394) TOMMASI, Bull. soc. chim. (2) 20, pag. 19; Jahresber. 1873, pag. 717. 395) MELDOLA, Ber. 1878, pag. 1904; Ber. 1879, pag. 1961. 396) LELLMANN, Ber. 1884, pag. 109. 397) HOFMANN, Ber. 1870, pag. 657. 398) REUTER, Ber. 1875, pag 25. 399) PAGLIANI, Berichte 1879, pag. 385. 400) DELBOS, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 68; Ann. 64, pag. 370. 401) CLERMONT, Bull. soc. chim. 26, pag. 126. 402) CLERMONT und WEHRLIN, Compt. rend. 83, pag. 347. 403) ZININ, Ann. 84, pag. 346; Journ. pr. Chem. 57, pag. 174. 404) HALL, Jahresber. 1858, pag. 350; Phil. Magaz. (4) 17, pag. 305. 405) HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 350; Compt. rend. 47, pag 425. 406) MAINZER, Ber. 1882, pag. 1412; 1883, pag. 2016. 407) BERGER, Ber. 1879, pag. 1860. 408) MIQUEL, Bull. soc. chim. 28, pag. 103. 409) HOFMANN, Ber. 1882, pag. 986. 410) HOFMANN, Journ. pr. Chem. 97, pag. 274; Jahresber. 1865, pag. 415. 411) PERKIN, Ann. 98, pag. 238. 412) TIEMANN, Ber. 1870, pag. 7. 413) HOFMANN, Ber. 1877, pag. 1798. 414) ZININ, Ann. 108, pag. 228. 415) HÜBNER und HANEMANN, Ann. 209, pag. 381. 416) HECHT, Ber. 1886, pag. 2614 417) HÜBNER u. EBELL, Ann. 208, pag. 324. 418) WORMS, Ber. 1882, pag. 1813. 419) CHURCH, Jahresber. 1862, pag. 356. 420) JACOBSON, Ber. 1887, pag. 1895. 421) PIRIA, Ann. 78, pag. 3154. 422) CARLESON, Bull. soc. chim. 27, pag. 360. 423) PIUTTI, Ber. 1886, R. pag. 250; Gazz. chim. ital. 15, pag. 461. 424) O. FISCHER u. HEPP, Ber. 1887, pag. 1247. 425) FRIES, Ber. 1886, pag. 242, 2055. 426) GERSON, Ber. 1886, pag. 2963. 427) LEEDS, Ber. 1883, pag. 287. 428) PAPASOGLI, Ann. 171, pag. 139. 429) HUHN, Ber. 1886. pag. 2405. 430) ATTERBERG, Ber. 1876, pag. 1730; 1877, pag. 548; Kongl. V.-Acad. Förh. 1877, No. 4, pag. 9. 431) CLEVE, Ber. 1887, pag. 448.

handlung des Naphtalins mit Braunstein und Schwefelsäure (20). Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseifen siehe (63).

Prüfung. Reines Naphtalin muss, in eine Glocke über reine, nicht rauchende Salpetersäure gestellt, ein bis zwei Stunden farblos bleiben (LUNGE). Beim Eintragen in geschmolzenes $SbCl_3$ tritt bei unreinem Naphtalin eine Rothfärbung ein, bei reinem nicht (21); ebenso giebt $BiCl_3$ mit unreinem Naphtalin eine orangerothe, mit reinem keine Färbung. — Trocknes Aluminiumchlorid erzeugt in einer Lösung von Naphtalin in Chloroform bei Beginn der HCl-Entwicklung eine intensiv grünblaue, später braune Färbung.

Verwendung findet das Naphtalin besonders in der Farbstoffindustrie, zur Darstellung von Phtalsäure, für Eosin u. s. w., von Naphtylaminen nnd Naphtolen für Azofarbstoffe. Ferner dient es zum Carburiren von Leuchtgas bei der sogen. Albocarbonbeleuchtung, zur Fabrikation von Kienruss und als Zusatz zu Nitroglycerin, um bei der Explosion das Auftreten der lästigen Dämpfe von Untersalpetersäure zu verhindern (23). Es besitzt stark antiseptische Eigenschaften und wird zum Conserviren von Käfersammlungen, als Mittel gegen Motten, Phylloxera, Krätze und bei der Wundbehandlung verwendet, da es auf den menschlichen Organismus nicht giftig wirkt (24).

---

432) SEIDLER, Ber. 1878, pag. 1201. 433) WIDMAN, Om Naftalins klorförningar Acad. Afh. 1877; Bull. soc. chim. 28, pag. 512. 434) CLEVE, Bull. soc. chim. 29, pag. 500. 435) ROTHER, Ber. 1871, pag. 850. 436) MELDOLA, Ber. 1878, pag. 1904. 437) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 262—300; Ber. 1884, R. pag. 139. 438) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 506 u. f. 439) PRAGER, Ber. 1885, pag. 2159. 440) MELDOLA, Ber. 1879, pag. 1961. 441) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 1883, 1, pag. 1; Ber. 1883, pag. 421. 442) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 1880, pag. 1948. 443) SCHMIDT u. SCHAAL, Ber. 1874, pag. 1368. 444) WITT, Ber. 1886, pag. 55 u. 578. 445) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 241; Ber. 1877, pag. 1723; Kongl. V.-Acad. Förh. 1886, No. 7, pag. 39. 446) WITT, Ber. 1886, pag. 1719. 447) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 24, pag. 511; 26, pag. 241, 447. 448) GROTH, Ber. 1886. pag. 58. 449) CLEVE, Kongl. V.-Acad. Förh. 1875, No. 9, pag. 13; Bull. soc. chim. 24, pag. 506. 450) SCHOELLKOPF u. Co., D.-R.-P. 40571 vom 23. Decbr. 1885. 451) WITT, Ber. 1886, pag. 578. 452) ERDMANN, Ber. 1887, pag. 3185. 453) LANGE, Ber. 1887, pag. 2940. 454) SCHULTZ, Ber. 1887, pag. 3158. 455) MANZELIUS, Ber. 1887, pag. 3401. 456) CLEVE, Bull. soc. chim. 29, pag. 414; Kongl. V.-Acad. Förh. 1878, No. 2, pag. 31. 457) CLEVE, Ber. 1887, pag. 2103. 458) CASELLA u. Co., Frankfurt D.-R.-P. 43740 vom 22. Sept. 1887; Ber. 1888, P. pag. 557. 459) EWER u. PICK, D.-R.-P. 42874 vom 30. Juni 1887; Ber. 1888, P. pag. 325; Ber. 1887, pag. 3161. 460) B. SMITH, Chem. Soc. Journ. 41, pag. 184; Ber. 1882, pag. 1579. 461) ALÉN, BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie 1887, pag. 407. 462) ALÉN, Ber. 1884, R. 437; Kongl. V.-Acad. Förhandlingar 1883, Heft 8. 463) DAHL u. Co., Patentanmeldung 2748 vom 3. Sept. 1886. 464) Farbwerke in Höchst a. M. D.-R.-P. 22545 vom 2. Sept. 1882 (jetzt erloschen); Ber. 1883, pag. 1517. 465) WOOD, Ann. 113, pag. 98. 466) LELLMANN u. REMY, Ber. 1884, pag. 109; Ber. 1886, pag. 236, 802. 467) LIEBERMANN, DITTLER, SCHEIDING, PALM u. HAMMERSCHLAG, Ann. 183, pag. 229, 272. 468) ANDREONI u. BIEDERMANN, Ber. 1873, pag. 342. 469) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 169, pag. 81; Zeitschr. f. Chemie (2) 7, pag. 211. 470) BIEDERMANN und REMMERS, Ber. 1874, pag. 539. 471) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 499. 472) EBELL, Ber. 1875, pag. 564. 473) WITT, Ber. 1886, pag. 2033. 474) MELDOLA, Ber. 1886, pag. 2683. 475) HÜBNER, Ann. 208, pag. 330. 476) STÄDEL, Ann. 217, pag. 173. 477) MERZ u. WEITH, Ber. 1882, pag. 2708. 478) CALM u. LANGE, Ber. 1887, pag. 2001. 479) WACKER, Ber. 1888, R. pag. 229. 480) FISCHER u. HEPP, Ber. 1887, pag. 2471. 481) HENRIQUES, Berichte 1884, pag. 2669. 482) HEIM, Ber. 1888, pag. 589. 483) CONRAD u. LIMPACH, Ber. 1888, pag. 531. 484) KLOPSCH, Ber. 1885, pag. 1586. 485) RIS, Ber. 1886, pag. 2016. 486) RIS und WEBER, Ber. 1884, pag. 197. 487) GEBHARDT, Ber. 1884, pag. 2091, 3039. 488) BILLETER, Ber. 1875, pag. 463. 489) KNORR, Ber. 1884, pag. 543. 490) GRIESS, Ber. 1883, pag. 338. 491) SCHIFF, Ber. 1886, pag. 847. 492) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 43, pag. 7. 493) LAWSON, Ber. 1885, pag. 2422. 494) SACHS, Ber. 1885, pag. 3125. 495) SCHAEFFER, Ann. 152, pag. 296. 496) Farbfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a. M. D.-R.-P. 22547 vom 5. Juli 1882; Ber. 1883, pag. 1517.

Eigenschaften. Glänzend weisse Blättchen oder monokline Tafeln (25); Schmp. 79·2° (26); Siedep. (27):

215·7°	bei 720·39 Millim.	217·5°	bei 750·50 Millim.
216·5°	„ 733·65 „	218 °	„ 759·02 „
217·1°	„ 743·72 „	218·5°	„ 767·63 „

Es sublimirt schon weit unter seinem Siedepunkte und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Spec. Gew. bei 15° = 1·15173 (28); beim Schmp.: 0·9774 (29); bei $t°$ (im flüssigen Zustande) $= 0·9777 - 0,0_3 2676\,(t - 80) - 0.0_4 59538\,(t - 80)^2$ (30); beim Siedep. = 0·8799 (31), bezogen auf Wasser von 0°. Ausdehnung des flüssigen Naphtalins: $V = 1 + 0·000747\,\delta + 0·0000018095\,\delta)^2$ (V = Volumen des flüssigen Naphtalins bei einer $\delta°$ über 79·2° liegenden Temperatur, bezogen auf das Volumen beim Schmp. 79·2°) (29). Brechungsvermögen (32). Absorptionsspektrum der Naphtalinlösungen (55). Molekularbrechungsvermögen (33). Verbrennungswärme für 1 Grm. = 9·295 Cal. (34). Lösungen von Naphtalin in

497) FORSLING, Ber. 1887, pag. 2099. 498) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.-R.-P. 20760 vom 17. Nov. 1881; Ber. 1883, pag. 448. 499) DAHL u. Co. D.-R.-P. 29084 vom 2. März 1884, 32221 vom 28. Mai 1884 und 32276 vom 14. Nov. 1884. — 500) FORSLING, Ber. 1887, pag. 76. 501) LANDSHOFF, Ber. 1883, pag. 1931. 502) LIEBMANN, Patentanmeldung 3205, ausgelegt den 27. Juli 1885; versagt den 27. Jan. 1886. 503) BAYER u. DUISBERG, Ber. 1887, pag. 1426. 504) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. D.-R.-P. 39925 vom 15. April 1886. Ber. 1887, pag. 613 P.; D.-R.-P. 41505 vom 17. Dec. 1886; Ber. 1888, pag. 75 P. 505) L. CASELLA u. Co.; Frankfurt a. M., Patentanmeldung No. C. 2091 vom 21. Sept. 1886. 506) WEINBERG, Ber. 1887, pag. 3353. 507) P.-R.-N.-F. 3097, III vom 14. April 1886. 508) SCHULTZ, Ber. 1887, pag. 3158. 509) FORSLING, Ber. 1886, pag. 1715. 510) D.-R.-Pat. 32276 vom 14. Nov. 1884. 511) Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. D.-R.-P. 42273 vom 23. Jan. 1887, Kl. 22. III. Zusatz zum Patent 39925 vom 15. April 1886. 512) ERDMANN, Berichte 1888, pag. 637. 513) Frankf. Anilinfarbenfabrik Gans & Co. D.-R.-P. 35019 vom 15. Jan. 1885; Ber. 1886, pag. 277 P. 514) STREIFF, Ann. 209, pag. 151. 515) ILINSKY, Ber. 1884, pag. 391. 516) WITTKAMP, Ber. 1884, pag. 395. 517) KLEIN, Ber. 1886, pag. 805. 518) KLEEMANN, Ber. 1886, pag. 334. 519) GRÄBE u. DREWS, Ber. 1884, pag. 1172. 520) RIS und WEBER, Ber. 1884, pag. 197. 521) EVERS, Ber. 1888, pag. 962. 522) SCHICHUZKY, Berichte 1874, pag. 1454. 523) WITT, Ber. 1886, pag. 2791. 524) SCHIFF, Ann. 239, pag. 362. 525) GRIESS, Ber. 1882, pag. 2183. 526) LAWSON, Ber. 1885, pag. 796; Ber. 1885, pag. 2422. 527) SACHS, Ber. 1885, pag. 3125. 528) KOREFF, Ber. 1886, pag. 176. 529) LELLMANN u. REMY, Ber. 1886, pag. 796. 530) WORMS, Ber. 1882, pag. 1813. 531) URBAN, Ber. 1887, pag. 973. 532) PERKIN, Ann. 137, pag. 359. 533) HÜBNER u. EBELL, Ann. 208, pag. 324. 534) AGUIAR, Ber. 1870, pag. 27; Ber. 1874, pag. 306. 535) LADENBURG, Ber. 1878, pag. 1650. 536) ZININ, Journ. pr. Chem. 33, pag. 29. 537) HOLLEMANN, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 555. 538) LIEBERMANN, Ber. 1878, pag. 1651. 539) ANNAHEIM, Ber. 1887, pag. 1371. 540) LELLMANN, Ber. 1886, pag. 808. 541) PRAGER, Berichte 1885, pag. 2161. 542) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.-R.-P. 39954 vom 9. Nov. 1886. 543) DURAND u. HUGUENIN, in Hüningen, D.-R.-P. 40886 vom 23. Sept. 1886. 544) WITT, Westend-Charlottenburg D.-R.-P. 40868 vom 30. Dec. 1886. 545) EBELL, Ann. 208, pag. 328. 546) WICHELHAUS u. SALZMANN, Ber. 1876, pag. 1107. 547) AGUIAR, Ber. 1872, pag. 370; Bull. soc. chim. 3, pag. 263. 548) NIETZKI und GOLL, Ber. 1885, pag. 297, 3252. 549) NIETZKI u. GÖTTIG, Ber. 1887, pag. 612. 550) FRANKLAND, Chem. Soc. Journ. 1880, 1, pag. 747; Jahresber. 1880, pag. 849. 551) GRIESS, Journ. pr. Chem. 101, pag. 77, 89. 552) MARTIUS, Journ. pr. Chem. 97, pag. 264. 553) JAWORSKY, Jahresber. 1864, pag. 532. 554) OTTO, Ann. 147, pag. 167; 144, pag. 188. 555) SCHRÖDER, Ber. 1879, pag. 564. 556) OTTO, Ann. 154, pag. 188. 557) KELBE, Ber. 1876, pag. 1051; Ber. 1878, pag. 1500. 558) MICHAELIS u. SCHULTE, Ber. 1882, pag. 1954. 559) SCHULZE, Ber. 1884, pag. 844, 1528. 560) CIAMICIAN, Ber. 1878, pag. 272. Wiener Acad. Ber. 1880, 1,

Alkohol oder Petroleum zeigen senkrecht zum beleuchtenden Lichtstrahl lebhafte indigblaue Fluorescenz (35).

Es riecht gewürzhaft, brennt mit stark russender Flamme, ist in kaltem Wasser spurenweise löslich (36), sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, fetten und flüchtigen Oelen, concentrirter Ameisensäure (37); 100 Thle. Toluol lösen bei 16·5° 31·94 Thle.; 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 5·29 Thle. Naphtalin (38); in Siedehitze mit beiden in jedem Verhältniss mischbar. Im geschmolzenen Zustande löst es leicht: Schwefel, Phosphor, Jod, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn, Quecksilberchlorid und -jodid, arsenige Säure, Kautschuk, Indigo etc. (28, 39).

Umwandlungen. Naphtalindampf ist bei Rothgluth beständig (40), giebt bei höherer Temperatur Dinaphtyl (41), besonders bei Gegenwart von Kohlenstücken, sowie von $SbCl_3$ oder $SnCl_4$. Mit Wasserstoff gemengt giebt es bei Rothgluth etwas Benzol und Acetylen (5); mit Acetylen oder Aethylen: Acenaphten (6); mit Benzol: Anthracen (40). Mit 20% $AlCl_3$ auf 100—160° erhitzt

pag. 346. 561) Fittig u. Remsen, Ann. 155, pag. 114. 562) Bössneck, Ber. 1883, pag. 1547. 563) Hofmann, Ber. 1868, pag. 100. 564) Bamberger u. Bökmann, Ber. 1887, pag. 1711. 565) Reingruber, Ann. 206, pag. 375. 566) Brunnel, Ber. 1884, pag. 1179. 567) Bamberger u. Bökmann, Ber. 1887, pag. 1115. 568) Fittig u. Remsen, Ann. 155, pag. 118. 569) Berthelot u. Bardy, Compt. rend. 74, pag. 1463; Jahresber. 1872, pag. 424. 570) Carnelutti, Ber. 1880, pag. 1671. 571) Marchetti, Gazz. chim. ital. 11, pag. 265, 439. 572) Mono, Ber. 1880, pag. 1517. 573) Cannizzaro und Carnelutti, Gazz. chim. ital. 12, pag. 410; Ber. 1879, pag. 1574; 1880, pag. 1516. 574) Giovanozzi, Gazz. chim. ital. 1882, pag. 147. 575) Cannizzaro, Gazz. chim. ital. 12, pag. 293; Ber. 1883, pag. 427. 576) Cannizzaro, Gazz. chim. ital. 13, pag. 385; Ber. 1883, pag. 2685. 577) Zuco, Gazz. chim. ital. 15, pag. 81. 578) Emmert u. Reingruber, Ann. 211, pag. 365. 579) Roux, Bull. soc. chim. 41, pag. 379; Ber. 1884, pag. 229 R. 580) Wegscheider, Monatsh. 5, pag. 228; Ber. 1884, pag. 357 R. 581) Leone, Gazz. chim. ital. 12, pag. 209; Ber. 1882, pag. 2236. 582) Paterno, Atti della Acad. d. Lincei 12. 583) Roux, Ann. chim. phys. (6) 12, pag. 289—358; Berichte 1888 pag. 355 R. 584) Kekulé u. Schrötter, Ber. 13, pag. 1732. 585) Berthelot, Zeitschr. f. Chemie 1867, pag. 714; Ann. 166, pag. 135. 586) Behr u. van Dorp, Ann. 172, pag. 264. 587) Berthelot, Jahresber. 1866, pag. 544. 588) Berthelot u. Bardy, Ann. 166, pag. 135. 589) Schiff, Ann. 223, pag. 263. 590) Bamberger u. Philip, Ber. 1887, pag. 237. 591) Ekstrand, Ber. 1885, pag. 2881. 592) Bamberger u. Lodter, Ber. 1888, pag. 836. 593) Blumenthal, Ber. 1874, pag. 1092. 594) Quincke, Ber. 1887, pag. 609; Ber. 1888, pag. 1454. 595) Behr u. van Dorp, Ber. 1873, pag. 753. 596) Zincke, Ann. 240, pag. 137 u. f. 597) Zincke und Breuer, Ann. 226, pag. 24; Ber. 1878, pag. 1402. 598) Gräbe, Ber. 1873, pag. 66. 599) Schmidt, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 285. — 600) Smith, Ber. 1879, pag. 1396, 2049. 601) Smith u. Takamatsu, Ber. 1882, pag. 365. 602) Gräbe u. Knecht, Ann. 202, pag. 1. 603) Bechi, Ber. 1879, pag. 1978. 604) Froté, Compt. rend. 1872, pag. 639; Jahresb. 1873, pag. 390. 605) Miquel, Bull. soc. chim. 26, pag. 2. 606) Vincent u. Roux, Bull. soc. chim. 40, pag. 163. 607) Roux, Ann. chim. phys. (6) XII, pag. 289 - 358. 608) Elbs, Ber. 1886, pag. 2211. 609) Smith, Ber. 1877, pag. 1272, 1603; Chem. Soc. Journ. 35, pag. 225. 610) Lossen, Ann. 144, pag. 77; Zeitschr. f. Chemie N. F. 3, pag. 419. 611) Korn, Ber. 1884, pag. 3020. 612) Walder, Ber. 1882, pag. 2166; Ber. 1883, pag. 299. 613) Staub und Smith, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 104. 614) Smith u. Poynting, Jahresber. 1874, pag. 446. 615) Smith, Jahresber. 1877, pag. 391. 616) Smith u. Takamatsu, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 551. 617) Smith, Chem. Soc. Journ. 1882, 1, pag. 182. 618) Grabowsky, Ber. 1874, pag. 1605. 619) Richter, Ber. 1880, pag. 1728. 620) Hönig u. Berger, Monatsh. 3, pag. 668. 621) Grabowsky, Ber. 1873, pag. 224; 1878, pag. 298. 622) Lehne, Ber. 1880, pag. 358. 623) Elbs, Ber. 1883, pag. 1275. 624) Laurent, Ann. chim. phys. 66, pag. 136. 625) Gräbe,

liefert das Naphtalin Isodinaphtyl und andere Körper; mit mehr $AlCl_3$ wird Benzol, Toluol und Naphtalinhydrüre gebildet (42). Chlor verbindet sich mit Naphtalin zunächst zu $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$ und wirkt dann substituirend, Brom substituirt direkt, während Jod sich im geschmolzenen Naphtalin zunächst unverändert auflöst und erst nach längerem Erhitzen auf 250° einwirkt unter Bildung von HJ und einer schwarzen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, jodhaltigen Substanz (28, 43, 44). Unterchlorige Säure verbindet sich mit Naphtalin zu Naphtendichlorhydrin, $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ (45). Durch Kaliumchlorat und Schwefelsäure entsteht neben einem Gemenge von Dichlornaphtalinen ein Körper, $C_{10}H_4ClSO_6K$ oder $C_{20}H_9Cl_3S_2O_{12}K_2$, vielleicht ein Derivat des α Naphtochinons und eine Dioxynaphtalinsäure, $C_{10}H_8O_6$ (46). Chlorperoxyd liefert 3 isomere Dichlornaphtaline (46). Mit Cyanquecksilber auf 300—350° erhitzt, giebt Naphtalin das α-Naphtonitril, in besserer Ausbeute beim gleichzeitigen Durchleiten seines Dampfes mit Cyangas durch

---

Ann. 158, pag. 285; Ber. 1870, pag. 742. 626) BAMBERER u. PHILIP, Ann. 240, pag. 147; Ber. 1886, pag. 1427, 1995, 3036; Ber. 1887, pag. 237, 365. 627) HINTZ, Ber. 1877, pag. 2143. 628) GOLDSCHMIEDT u. WEGSCHEIDER, Monatsh. 4, pag. 238. 629) MERZ u. WEITH, Ber. 1883, pag. 2880. 630) GOLDSCHMIED, Monatsh. 2, pag. 580. 631) JUST, Ber. 1886, pag. 979. 632) VOIGT, Journ. pr. Chem. 34, pag. 1. 633) CLAISEN, Ann. 237, pag. 272. 634) SCHULZE, Ann. 227, pag. 150. 635) GRIESS, Proceed of the Royal Society 12, pag. 716; Jahresber. 1866, pag. 460. 636) BARDY u. DUSART, Compt. rend. 74, pag. 1051. 637) WURTZ, Compt. rend. 74, pag. 749. 638) DUSART, Compt. rend. 64, pag. 859. 639) ELLER, Ber. 1868, pag. 165; Ann. 152, pag. 275. 640) LEEDS, Ber. 1881, pag. 1382. 641) GRIMAUX, Compt. rend. 76, pag. 575; Jahresber. 1873, pag. 443. 642) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 7, pag. 203. 643) MERZ u. WEITH, Ber. 1881, pag. 196. 644) NIETZKI, Ber. 1882, pag. 305. 645) MERZ, WEITH und JUVALTA, Ber. 1881, pag. 195. 646) GRÄBE u. KNECHT, UNZEITIG, v. ARX, Ann. 209, pag. 132. 647) CLAUS u. OEHLER, Ber. 1882, pag. 312. 648) GLADSTONE u. TRIBE, Chem. Soc. Journ. 41, pag. 16. 649) SCHÄFFER, Ann. 152, pag. 279; Ber. 1869, pag. 90. 650) ELLER, Ann. 152, pag. 277. 651) HENRIQUES, Ber. 1888, pag. 1607. 652) LESNIK u. NENCKI, Ber. 1886, pag. 1534. 653) MAXIMOVITSCH, Compt. rend. 106, pag. 366, 1441; Ber. 1888, pag. 188 R, 538 R. 654) MARCHETTI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 503. 655) DÖBNER, Ber. 1880, pag. 613. 656) MARCHETTI, Gazz. chim. ital. 9, pag. 544; Jahresber. 1879, pag. 543. 657) STÄDEL, Ann. 217, pag. 42, 46, 170. 658) VINCENT, Bull. soc. chim. (2) 40, pag. 107; Ber. 1883, pag. 2513. 659) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 72. 660) HANTZSCH, Ber. 1880, pag. 1347. 661) LIEBERMANN u. HAGEN, Ber. 1882, pag. 1428. 662) KÖLLE, Ber. 1880, pag. 1953. 663) HEIM, Ber. 1883, pag. 1768, 1777. 664) HERTKORN, Ber. 1885, pag. 1696. 665) MILLER, Ber. 1881, pag. 1600; Ann. chim. phys. 208, pag. 247. 666) TASSINARI, Gazz. chim. ital. 10, pag. 941; Ber. 1880, pag. 2420. 667) BENDER, Ber. 1880, pag. 702; Ber. 1886, pag. 2266. 668) LEUCKART u. SCHMIDT, Ber. 1885, pag. 2340. 669) SNAPE, Ber. 1885, pag. 2431. 670) SPICA, Gazz. chim. ital. 16, pag. 438; Ber. 1887, pag. 213 R. 671) STAUB u. SMITH, Ber. 1884, pag. 1742. 672) CLEVE, Ber. 1888, pag. 891. 673) CLAUS u. KNYRIM, Ber. 1885, pag. 2924. 674) MARCHETTI, Jahresber. 1879, pag. 543. 675) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 29, 43, 56, 70 u. s. w. 676) BIEDERMANN, Ber. 1873, pag. 1119. 677) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 45, pag. 161. 678) FITTIG u. ERDMANN, Ann. 227, pag. 242; Ber. 1885, pag. 228 R. 679) MÖHLAU, Ber. 1883, pag. 2843. 680) BLÜMLEIN, Ber. 1884, pag. 2485. 681) DAHL & Co., Barmen, D.-R.-P. 35788 vom 18. Oct. 1885; Ber. 1886, pag. 639 R. 682) BAUM, Patentblatt 1883, No. 38. 683) DARMSTÄDTER u. WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 298. 684) CLEVE, Bull. soc. chim. 26, pag. 241; Ber. 1877, pag. 1723; Kongl. V. Acad. Förh. 1876, No. 7, pag. 39. 685) CLEVE, Bull. soc. chim. 24, pag. 506; Kongl. V. Acad. Förh. 1875, No. 9, pag. 13. 686) SCHOELLKOPF, E. P. 15781 vom 22. Decbr. 1885; Ber. 1887, pag. 612 P. 687) EWER u. PICK, D.-R.-P. 41934 vom 25. Jan. 1887; Ber. 1888, pag. 118 P. 688) SCHÄFFER, Journ. pr. Chemie 106, pag. 465;

glühende Röhren; Erhitzen mit Bromcyan auf 250° führt zu α-Bromnaphtalin (47). Durch Chlorschwefel entsteht Dichlornaphtalin (48).

Salpetersäure liefert je nach der Concentration Mono- und Dinitronaphtaline. Untersalpetersäure giebt in der Kälte dieselben Produkte, in der Wärme daneben noch andere Substanzen, das Tetraoxynaphtalin, $C_{10}H_8O_4$, bei 225° schmelzende, farnkrautähnliche Krystalle, welche in Benzol wenig löslich sind, und das Naphtodichinon, glänzende monokline Prismen vom Schmelzpunkt 131°, leicht löslich in Benzol (49). Trockene Dämpfe von Königswasser erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur Naphtalin- und Monochlornaphtalintetrachlorid (50). Concentrirte Schwefelsäure liefert in der Wärme Mono- und Disulfosäuren (51), daneben Sulfone (19); Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung erzeugt dieselben Produkte, aber keine Sulfone (52).

Ann. 152, pag. 293. 689) MAIKOPAR, Jahresber. 1870, pag. 752. 690) NEVILE u. WINTHER, Ber. 1880, pag. 1949. 691) Verein chemischer Fabriken in Mannheim, D.-R.-P. 26012 vom 27. Febr. 1883. 692) Patentanmeldung DAHL & Co., Patentblatt 1883, No. 42; Monit. scientif. 1884, pag. 39. 693) VIGNON & Co. Lyon, D.-R.-P. 32291 vom 27. Febr. 1884. 694) Patentanmeldung DAHL & Co., Patentblatt 1883, No. 24; Monit. scientif. 1883, pag. 915. 695) DAHL & Co., Patentanmeldung, Patentblatt 1883, No. 24; Monit. scientif. 1883, pag. 915. 696) SCHÖLLKOPF, D.-R.-P. 40571 vom 23. Dec. 1885; Ber. 1887, pag. 667 P. 697) GÜRKE und RUDOLPH, D.-R.-P. 38281 vom 2. Sept. 1885; Ber. 1887, pag. 125 P. 698) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D.-R.-P. 10785 vom 28. Dec. 1879; Ber. 1888, pag. 1894. 699) SELTZER, D.-R.-P. 20716 vom 30. Jan. 1882. — 700) CARO u. LAUTERBACH, Ber. 1881, pag. 2028. 701) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D.-R.-P. 22545 vom 2. Sept. 1882. 702) BAYER & Co., Elberfeld, D.-R.-P. 40893 vom 7. Dec. 1886; Ber. 1887, pag. 754 P. 703) LAWSON, Ber. 1885, pag. 2422. 704) GOLDSCHMIEDT u. SCHMID, Ber. 1884, pag. 2066. 705) KOREFF, Ber. 1886, pag. 176. 706) GOLDSCHMIEDT, Ber. 1884, pag. 213 u. 801. 707) ILINSKY, Ber. 1884, pag. 25, 85. 708) HENRIQUES u. ILINSKY, Ber. 1885, pag. 706. 709) FUCHS, Ber. 1875, pag. 626, 1026. 710) WORMS, Ber. 1882, pag. 1816. 711) GOLDSCHMIEDT u. SCHMID, Ber. 1885, pag. 568, 2225. 712) ILINSKI, Ber. 1886, pag. 340. 713) CHARLES A. SELTZER in Basel, D.-R.-P. 20716 vom 30. Jan. 1882. 714) LELLMANN, Ber. 1884, pag. 109. 715) NÖLTING u. WILD, Ber. 1885, pag. 1339. 716) HÜBNER u. EBELL, Ann. 208, pag. 324. 717) DUSART, Compt. rend. 52, pag. 1183; Jahresber. 1861, pag. 644. 718) DARMSTAEDTER u. NATHAN, Ber. 1870, pag. 943. 719) BIEDERMANN, Berichte 1873, pag. 1118. 720) MARTIUS und GRIESS, Ann. 134, pag. 375. 721) MARTIUS, Zeitschr. f. Chem. (2) 4, pag. 80. 722) BALLO, Ber. 1870, pag. 288; Zeitschr. f. Chemie 1870, pag. 51. 723) MARTIUS, Journ. pr. Chemie 102, pag. 442. 724) EBELL, Ber. 1875, pag. 564. 725) EKSTRAND, Ber. 1877, pag. 1232; 1878, pag. 162. 726) GRÄBE, Ann. 149, pag. 3. 727) DIEHL und MERZ, Ber. 1878, pag. 1065, 1661. 728) SOMMARUGA, Ann. 157, pag. 328. 729) LABHARDT, Ber. 1879, pag. 680. 730) STÄDEL, Ann. 217, pag. 42, 46, 170. 731) Farbwerke in Höchst a. M., Ber. 1881. pag. 2078. 732) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 501. 733) ZINCKE u. BINDEWALD, Ber. 1884, pag. 3030. 734) LIEBERMANN, Ann. 211, pag. 55; Ber. 1881, pag. 1310. 735) LAUTERBACH, Ber. 1881, pag. 2028. 736) GRAEBE u. LUDWIG, Ann. 154, pag. 303. 737) MEERSON, Ber. 1888, pag. 1195. 738) PALM, Ber. 1876, pag. 497. 739) RIS, Ber. 1886, pag. 2016. 740) EBERT u. MERZ, Ber. 1876, pag. 611. 741) RAMSAY, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 65. 742) NIEDERHÄUSER, Ber. 1882, pag. 1122. 743) WALDER, Ber. 1882, pag. 2177. 744) ROUSSEAU, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 154. 745) DIANIN, Ber. 1873, pag. 1252. 746) GRÄBE, Ber. 1880, pag. 1850. 747) LUSTGARTEN, Monatsh. 3, pag. 720. 748) Industrieblätter 1884, pag. 102. 749) DYSON, Chem. Soc. Journ. 43, pag. 469. 750) NIETZKI, Ber. 1882, pag. 305. 751) BAMBERGER, Ber. 1886, pag. 1819. 752) BOUCHARD, Compt. rend. 105, pag. 702—707; Ber. 1887, pag. 801 R. 753) ARMSTRONG, Ber. 1882, pag. 200. 754) NIETZKI, Ber. 1882, pag. 305. 755) CLAUS u. VOLTZ, Ber. 1885, pag. 3154. 756) CLAUS u. DEHNE, Ber. 1882, pag. 319. 757) CLAUS u. ZIMMERMANN, Ber. 1881,

Bei der Einwirkung von Carbaminsäurechlorid bildet sich α-Naphtoësäureamid (675).

Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure oder Jodphosphonium entstehen Hydrüre des Naphtalins (s. diese), welche durch fortgesetzte Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 280° Aethan, Hexan, Octan, Decan, Benzol, Aethylbenzol und Diäthylbenzol (53), sowie Hexahydrocymol liefern (54).

Gegen Oxydationsmittel verhält sich Naphtalin sehr verschieden. Salpetersäure erzeugt reichlich Phtalsäure (56), Kaliumpermanganat ebenso, aber in viel geringerer Menge (57); Wasserstoffsuperoxyd liefert etwas Naphtol (58), Braunstein und Schwefelsäure geben Dinaphtyl neben Phtalsäure und Verbindungen unbekannter Constitution (57). Chromsäure bildet in Eisessiglösung ausser Phtalsäure noch α-Naphtochinon.

Additionsprodukte des Naphtalins.

Naphtalinkalium, $C_{10}H_8K_2$. Durch Zusammenschmelzen von Naphtalin und Kalium und Ausziehen des Ueberschusses von ersterem durch Benzol (60). — Schwarzes, explosives Pulver; durch Wasser in Kalilauge und einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{10}$ (?) zerlegt. Mit Bromäthyl entsteht Bromkali, Aethan und ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{12}$ (61).

---

pag. 1484. 758) SCHALL, Ber. 1883, pag. 1901. 759) CLAUS u. SCHMIDT, Ber. 1886, pag. 3174. 760) ARMSTRONG, Ber. 1882, pag. 206. 761) SMITH, Chem. Soc. Journ. 35, pag. 789. 762) FLESSA, Ber. 1884, pag. 1480. 763) HIRSCH, Ber. 1888, pag. 237. 764) FR. BAYER & Co., D.-R.-P. 18027 vom 18. März 1881; D.-R.-P. 20397 vom 18. Januar 1882; Ber. 1882, pag. 200, 1352. 765) CLAUS u. VOLZ, Ber. 1885, pag. 3154. 766) LEONHARDT & Co., D.-R.-P. 33857 vom 4. Juli 1884; Ber. 1886, pag. 75 R. 767) Badische Anilin- and Sodafabrik, D.-R.-P. 20760 vom 17. Nov. 1881; Ber. 1883, pag. 448. 768) SCHULTZ, Ber. 1884, pag. 461. 769) VOLZ, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1884, pag. 16. 770) SCHÄFFER, Journ. pr. Chem. 106, pag. 449, Ann. 152, pag. 296. 771) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co., D.-R.-P. 26673 vom 22. Juni 1883. 772) ARMSTRONG u. GRAHAM, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 135. 773) ARMSTRONG, Ber. 1882, pag. 200. 774) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D.-R.-P. 26231 vom 10. Mai 1883; D.-R.-P. 30077 vom 1. März 1884. 775) CLAUS und ZIMMERMANN, Ber. 1881, pag. 1477. 776) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 41. 777) MAIKOPAR, Zeitschr. f. Chemie 1870, pag. 366. 778) SCHULTZ, Steinkohlentheer 1886, pag. 641—646. 779) GRIESS, Berichte 1880, pag. 1956. 780) BRÖNNER, D.-R.-P. 26938 vom 21. Juli 1883. 781) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D.-R.-P. 3229 vom 24. April 1878; 36491 vom 1. März 1884. 782) Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, D.-R.-P. 33916 vom 19. April 1884. 783) Frankfurter Anilinfabrik, Gans & Co., D.-P.-A.-F. 1964; Monit. scientif. 1885, pag. 1263; D.-R.-P. 35019 vom 15. Jan. 1884. 784) BLUM, D.-R.-P.-A.-B. 4199; Patentblatt 1883, No. 38; Monit. scientif. 1883, 1121. 785) SCHULTZ, Ber. 1884, pag. 461. 786) CLAUS u. SCHMIDT, Ber. 1886, pag. 3173. 787) WEINBERG, Ber. 1887, pag. 2906. 788) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D.-R.-P. 22038 vom 26. Mai 1882. 789) LEVINSTEIN, Ber. 1883, pag. 462. 790) LIMPACH, Ber. 1883, pag. 726. 791) GROVES, Chem. Soc. Journ. 45, pag. 295. 792) STENHOUSE und GROVES, Ann. 189, pag. 146; Chem. Soc. Journ. 45, pag. 296. 793) KÖHLER, D.-R.-P. 25469 vom 31. Mai 1883 (erloschen); Ber. 1883, pag. 3080. 794) ILINSKY u. v. KNORRE, Ber. 1885, pag. 699, 2728. 795) v. KNORRE, Ber. 1887, pag. 283. 796) LIEBERMANN u. JACOBSON, Ann. 211, pag. 36. 797) JACOBSON, Ber. 1881, pag. 803. 798) WITTKAMPF, Ber. 1884, pag. 393. 799) BÖTTCHER, Ber. 1883, pag. 633, 1935. — 800) WALLACH u. WICHELHAUS, Ber. 1870, pag. 846. 801) GRÄBE und DREWS, Ber. 1884, pag. 1170. 802) LIEBERMANN und NIETZKI, Berichte 1881, pag. 1310. 803) GRIESS, Ber. 1881, pag. 2032. 804) RIS, Ber. 1886, pag. 2241. 805) MARTIUS u. GRIESS, Ann. 134, pag. 375. 806) GRÄBE u. LUDWIG, Ann. 154, pag. 303. 807) LIEBERMANN, Ber. 1876, pag. 1779. 808) ZINCKE, Ber. 1882, pag. 481. 809) KRONFEDT, Ber. 1884, pag. 714, 715. 810) DIEHL und MERZ, Ber. 1878, pag. 1315. 811) CLAISEN, Ann. 237, pag. 261; Ber. 1886, pag. 3316. 812) CLAUS u. TRAINER, Ber. 1886, pag. 3010. 813) TRZCINSKI, Berichte 1883.

Naphtalin-Antimontrichlorid, $2C_{10}H_8 \cdot 3SbCl_3$, durch Zusammenschmelzen der Componenten; monokline Tafeln, sehr zerfliesslich (62).

Mit sehr vielen Di- und Trinitrokörpern der Benzolreihe geht Naphtalin, ähnlich wie Benzol und viele andere aromatische Kohlenwasserstoffe, wohl charakterisirte Doppelverbindungen ein, welche meist aus 1 Mol. Naphtalin und 1 Mol. des anderen Körpers bestehen und durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer, seltener in Benzol-Lösung, gebildet werden. Viele von ihnen dunsten an der Luft das Naphtalin ab. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Körper:

---

pag. 2838; Ber. 1884, pag. 499. 814) CANNIZZARO und CARNELUTTI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 406; Ber. 1879, pag. 1575; Ber. 1880, pag. 1516; Ber. 1883, pag. 428, 2685. 815) MARCHETTI, Gazz. chim. ital. 11, pag. 441; Jahresber. 1881, pag. 367. 816) KORN, Ber. 1884, pag. 3025. 817) ZINCKE, Ber. 1886, pag. 2498. 818) GROVES, Ann. 167, pag. 357. 819) PLIMPTON, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 633; Jahresber. 1880, pag. 734. 820) GRÄBE, Ann. 149, pag. 6. 821) CLAUS, Ber. 1886, pag. 1144. 822) KNAPP u. SCHULTZ, Ann. 210, pag. 190. 823) BERNTHSEN und SEMPER, Ber. 1887, pag. 938. 824) CLEVE, Bull. soc. chim. 24, pag. 513. 825) WEBER, Ber. 1877, pag. 1233; Ber. 1881, pag. 2206. 826) LIEBERMANN u. HAGEN, Ber. 1882, pag. 1428. 827) EMMERT, Ann. 241, pag. 369; Ber. 1887, pag. 644 R. 828) DUSART, Zeitschr. für Chemie N. F. III, pag. 30. 829) ARMSTRONG, Chemic. Soc. Journ. 39, pag. 140. 830) GRIESS, Chem. Soc. Journ. 39, pag 141. 831) GRIESS, Ber. 1880, pag. 1959. 832) MEERSON, Ber. 1881, pag. 2516. 833) GRIMAUX, Bull. soc. chim. 19, pag. 397. 834) ALEN, Bull. soc. chim. 36, pag. 435. 835) MYLIUS, Ber. 1884, pag. 2411; Ber. 1885, pag. 475, 2567. 836) DIANIN, Journ. russ. chem. Ges. 6, pag. 183. 837) JULIUS, Chem. Ind. 10, pag. 97; Chem. Soc. Journ. 33, pag. 161 R. 838) OSTERMAYER und ROSENHEK, Ber. 1884, pag. 2453. 839) DIANIN, Ber. 1873, pag. 1252; Ber. 1875, pag. 166; Ber. 1882, pag. 1194. 840) WALDER, Ber. 1882, pag. 2166; Ber. 1883, pag. 299. 841) KAUFFMANN, Ber. 1882, pag. 807. 842) KNECHT u. UNZEITIG, Ann. 209, pag. 134. 843) MERZ u. WEITH, Ber. 1881, pag. 195. 844) v. NIEDERHÄUSERN, Ber. 1882, pag. 1121. 845) DIANIN, Journ. chem. russ. Ges. 14, pag. 132. 846) ARX, Ann. 209, pag. 141; Ber. 1880, pag. 1726. 847) GRÄBE und KNECHT, Ann. 202, pag. 15. 848) ZWANZIGER, Ann. 243, pag. 165, 169. 849) ERDMANN, Ann. 247, pag. 306 u. f. 850) ERDMANN u. KIRCHHOFF, Ann. 247, pag. 366. 851) EWER u. PICK, Patentanmeldung No. 50595, E. 2093 III; LANGE, Chemikerzeitung, 1888, pag. 856. 852) GROVES, Ann. 167, pag. 357. 853) MONNET, REVERDIN u. NÖLTING, Ber. 1879, pag. 2306. 854) MILLER, Ber. 1881, pag. 1600. 855) MÖHLAU, Ber. 1883, pag. 2843. 856) LIEBERMANN u. JACOBSON, Ann. 211, pag. 36; Ber. 1881, pag. 803. 1310. 857) GROVES, Ann. 167, pag. 357. 858) JAPP u. MILLER, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 220; Jahresber. 188 pag. 649. 859) ELSBACH, Ber. 1882, pag. 686, 1810. 860) MILLER, Journ. russ. chem. Ges. 1884 pag. 414; Ber. 1884, pag. 355. 861) LIEBERMANN, Ber. 1885, pag. 966. 862) ZINCKE u. RATHGEN, Ber. 1886, pag. 2484. 863) WILLGERODT, Ber. 1887, pag. 2467. 864) PLAGEMANN, Ber. 1882, pag. 484; Ber. 1883, pag. 895. 865) GRÄBE, Ann. 149, pag. 1. 866) LAURENT Ann. 74, pag. 35. 867) DARMSTAEDTER u. WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 298. 868) CLAUS u. KNYRIM, Ber. 1885, pag. 2924. 869) CARSTANJEN, Ber. 1869, pag. 633. 870) CLAUS u. MIELKE, Ber. 1886, pag. 1182. 871) GUARESCHI, Ber. 1886, pag. 1154. 872) CLAUS u. MÜLLER, Ber. 1885, pag. 3073. 873) CLAUS u. SPRUCK, Ber. 1882, pag. 1401. 874) CLAUS u. VON DER LIPPE, Ber. 1883, pag. 1016. 875) BRÖMME, Ber. 1888, pag. 386. 876) DIEHL u. MERZ, Ber. 1878, pag. 1064, 1314. 877) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 262; Ber. 1884, pag. 139. 888) CLAUS u. SCHONEVELD VAN DER CLOËT, Journ. pr. Chemie. 37, pag. 181; Ber. 1888, pag. 255 R. 889) STENHOUSE u. GROVES, Ann. 189, pag. 145; 194, pag. 202. 890) MILLER, Ber. 1881, pag. 1600. 891) ZINCKE, Ber. 1886, pag. 2493. 892) ZINCKE u. FRÖLICH, 1887, pag. 1265. 893) ZINCKE u. FRÖLICH, Ber. 1887, pag. 2053. 894) ZINCKE u. FRÖLICH, Ber. 1887, pag. 2890. 895) ZINCKE, Ber. 1888, pag. 491. 896) ZINCKE, Ber. 1887, pag. 2058. 897) CLAUS, Ber. 1886, pag. 1141. 898) KORN, Ber. 1884, pag. 3019. 899) BRÖMME, Ber. 1888, pag. 386. — 900) KORN, Ber. 1884, pag. 906. 901) ZINCKE u. RATHGEN, Ber. 1886, pag. 2482. 902) BALTZER, Ber. 1881, pag. 1899. 903) LUDWIG u. MAUTHNER, Chem. Centralblatt 1880, pag. 627.

Verbindung mit	Formel	Schmp.	Darsteller	Litteratur
m-Dinitrobenzol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$	52—53°	HEPP	Ann. 215, pag. 379.
p-Dinitrobenzol	"	118—119°	"	"
Trinitrobenzol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	152°	"	"
(a)-Chlor-m-Dinitrobenzol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_3Cl(NO_2)_2$	78°	WILLGERODT	Ber. 1878, pag. 603.
Chlortrinitrobenzol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_3$	95—96°	LIEBERMANN und PALM	" Ber. 1875, pag. 378.
(a)-m-Dinitrotoluol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3$	60—61°	HEPP	Ann. 215, pag. 380.
α-Trinitrotoluol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$	97—98°	"	"
β-Trinitrotoluol	"	100°	"	"
γ-Trinitrotoluol	"	88—89°	"	"
Trinitroanilin	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$	168—169°	LIEBERMANN und PALM	Ber. 1875, pag. 378.
m-Dinitrophenol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$		GRUNER "	Zeitschr. Chemie 1868, pag. 213.
Pikrinsäure	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	149°	FRITZSCHE	Jahrb. 1857, p. 456.
β-Trinitrophenol	"	72—73°	HENRIQUES	Ann. 215, pag. 332
γ-Trinitrophenol	"	100°	"	"
Trinitro-o-Kresol	$C_{10}H_8 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH \cdot CH_3$	106°	NÖLTING u. COLLIN	Ber. 1884, pag. 271
Trinitro-m-Kresol	"	126—127°	NÖLTING u. SALIS	Ber. 1882, pg. 1862.
Pikrylchlorid	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$	95—96°	LIEBERMANN und PALM	Ber. 1875, pag. 378.
Pikramid	$C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$	168—169°	"	"
Styphninsäure	$C_{10}H_8 \cdot C_6H(OH)_2(NO_2)_3$	159°	NÖLTING u. V. SALIS	Ber. 1882, pg. 1863.
Trinitroorcin	$C_{10}H_8 \cdot C_6 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2(NO_2)_3$	120°	"	"
Hexanitrodiphenylamin	$2C_{10}H_8 \cdot [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$		MERTENS	Ber. 1878, pag. 845.
Dinitrothiophen	$C_{10}H_8 \cdot C_4H_2(NO_2)_2S$	50°	ROSENBERG	Ber. 1885. pg. 1778.

904) PHIPSON, Chem. News 52, pag. 39; Ber. 1886, pag. 28. 905) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 1885, pag. 203. 906) MYLIUS, Ber. 1885, pag. 463. 907) BERNTHSEN, Ber. 1884, pag. 1945. 908) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 1887, pag. 934. 909) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 1886, pag. 164. 910) LAURENT, Ann. chim. phys. 74, pag. 26; Jahresber. Berz. 20, pag. 506. 911) P. u. E. DEPOUILLY, Journ. pr. Chem. 94, pag. 441. 912) CLAUS, Ber. 1886, pag. 1141. 913) MILLER, Journ. russ. chem. Ges. I (1884), pag. 414; Ber. 1884, pag. 355 R. 914) ZINCKE u. GERLAND, Ber. 1887, pag. 1510. 915) ZINCKE (WELTNER u. FRÖLICH), Ber. 1886, pag. 2493. 916) ARMSTRONG u. GRAHAM, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 138; Jahresber. 1881, pag. 865. 918) ROUSSIN, Comptes rend. 52, pag. 1033, Dingl. polyt. Journ. 160, pag. 450. 919) LIEBERMANN, Ann. 162, pag. 328; Ber. 1871, pag. 251, 438. 920) ROUSSIN, PERSOZ, MARTEL, JACQUEMIN, Journ. pr. Chem. 84, pag. 180. 921) BÖSSNECK, Ber. 1882, pag. 3065; Ber. 1883, pag. 639, 1547. 922) MERZ, Zeitschr. f. Chemie. N. F. 4, pag. 33. 923) BAMBERGER u. PHILIP, Ber. 1887, pag. 237. 924) V. MEYER, Ann. 156, pag. 265; Ber. 1870, pag. 363. 925) EGHIS, Comptes rend. 69, pag. 360; Zeitschr. f. Chemie, N. F. 5, pag. 630. 926) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 29. 927) GATTERMANN u. SCHMIDT, Ber. 1887, pag. 858. 928) v. RAKOWSKY, Ber. 1872, pag. 318, 1020. 929) VIETH, Ann. 180, pag. 305. 930) HOFMANN, Ber. 1868, pag. 38, 102. 931) EGHIS, Ann. 154, pag. 250. 932) KOLLARITZ u. MERZ, Ber. 1873, pag. 541. 933) CARSTANJEN u. SCHERTEL, Journ. pr. Chemie, [2] 4, pag. 49. 934) BATTERSHALL, Ann. 168, pag. 114. 935) MERZ u. MÜHLHÄUSER, Zeitschr. f. Chemie 1869, pag. 70. 936) HOFMANN, Comptes rend. 66, pag. 476. 937) LEONE, Gazz. chim. ital. 14, pag. 122. 938) EKSTRAND, Ber. 1887, pag. 1353 939) GASIOROWSKY u. MERZ, Ber. 1885, pag. 1001. 940) WEITH, Ber. 1873, pag. 967. 941) MERZ, WEITH u. SCHELNBERGER, Ber. 1877, pag. 746. 942) HEIM, Ber. 1883,

1. Wasserstoffadditionsprodukte, Hydrüre.

Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$. Vorkommen im Steinkohlentheer (53). Bildet sich beim Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° (53). Ferner bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung von Naphtalin (70% der theoretischen Ausbeute) und von α-Naphtonitril, welches dabei theils zu Tetrahydronaphtobenzylamin, $C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH_2$, reducirt, theils in Blausäure und Naphtalin gespalten wird, von denen letzteres dann gleich in sein Dihydrür übergeht (107).

Farbloses, nur schwach nach Naphtalin riechendes, stark lichtbrechendes zähflüssiges Oel; Siedep. 211° (corr.), in der Kälte grosse, glasglänzende Tafeln bei 15·5° schmelzend (107). —

Brom wirkt heftig unter Entwicklung von HBr; von kalter rauchender Salpetersäure wird es gelöst, ebenso durch warme rauchende Schwefelsäure. Mit Pikrinsäure keine Verbindung. Beim Durchleiten durch glühende Röhren wird viel Naphtalin regenerirt. Bei vorsichtigem Zusammenbringen von Dihydronaphtalin und Brom in CCl_3H-Lösung entsteht das

---

pag. 1771. 943) REVERDIN u. NÖLTING, Sur la constit. d. l. naphtaline et de ses dérivés 1888, pag. 36. 944) WELKOV, Ber. 1869, pag. 407. 945) MERZ u. WEITH, Ber. 1883, pag. 2887. 946) GRÄFF, Ber. 1881, pag. 1068; Ber. 1882, pag. 1126; Ber. 1883, pag. 2247; Habilitationsschrift, Freiburg 1883. 947) EKSTRAND, Ber. 1887, pag. 219. 948) LIEBERMANN, Ber. 1883, pag. 1640. 949) EKSTRAND, Ber. 1884, pag. 1600. 950) EKSTRAND, Ber. 1885, pag. 2881; Kongl. Vet. Acad. Förh. 1885, No. 9, pag. 5. 951) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie, 1887, pag. 926. 952) HAUSAMANN. Ber. 1876, pag. 1513. 953) EKSTRAND, Ber. 1886, pag. 1131. 954) STUMPF, Ann. 188, pag. 1., 956) DUTT, Ber. 1883, pag. 1251. 956) KÜCHENMEISTER, Ber. 1870, pag. 740. 957) EKSTRAND, Ber. 1879, pag. 1393; Ber. 1885, pag. 73. 958) GRÄFF, Ber. 1882, pag. 1127. 959) EKSTRAND, Ber. 1886, pag. 1982. 960) GRAEFF, Ber. 1883, pag. 2246. 961) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie, 1887, pag. 928. 962) SMITH, Chem. Soc. Journ. 41, pag. 185; Ber. 1882, pag. 1580. 963) CIAMICIAN, Ber. 1878, pag. 272. 964) SCHULZE, Ber. 1884, pag. 1527. 965) REVERDIN u. NÖLTING, Sa la const. d. l. aphtaline et de ses dérivés. 1888, pag. 39. 966) VIETH, Ann. 180, pag. 305. 967) HIRSCH, Ber. 1880, pag. 1910. 968) WITT, Journ. of the Soc. of chem. Industry 1882, pag. 255. 969) KÖCHLIN u. WITT, D.-R.-P. 15915. 970) MÖHLAU, Ber. 1883, pag. 2843. 971) CASELLA, & Co. D.-R.-P. 18903, 19231, 20850; Ber. 1882, pag. 2279, 2645, 3104. 972) MÖLHAU, Ber. 1885, pag. 2913. 973) NIETZKI u. GUITERMANN, Ber. 1888, pag. 428. 974) ZINCKE u. KEGEL, Ber. 1888, pag. 1030. 975) LAURENT, Ann. 35, pag. 299. 976) CLAUS u. WENZLIK, Ber. 1886, pag. 1165. 977) LAURENT, GMELIN's Handb. d. Chemie; 7, pag. 66. 978) GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 150. 979) ZINCKE u. GERLAND, Ber. 1887. pag. 3216. 980) KRONFELD, Ber. 1884, pag. 716. 981) ZINCKE u. THELEN, Ber. 1888, pag. 2200. 982) P. u. E. DEPOUILLY, Zeitschr. f. Chemie, 1865, pag. 507. 983) CLAUS u. WENZLIK, Ber. 1886, pag. 1168. 984) KEHRMANN, Ber. 1888, pag. 1777. 985) HERMANN, Ann. 151, pag. 83. 986) ILINSKI, Ber. 1886, pag. 345. 987) STENHOUSE u. GROVES, Ann. 194, pag. 205. 988) ZINCKE u. RATHGEN, Ber. 1886, pag. 2492. 989) STAUB u. SMITH, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 104. 990) PLIMPTON, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 633; Jahresber. 1880. pag. 734. 991) LIEBERMANN u. JACOBSON, Ann. 211, pag. 36. 992) BALTZER, Ber. 1881, pag. 1899. 993) PLAGEMANN, Ber. 1882, pag. 485. 994) KNAPP, SCHULTZ, Ann. 210, pag. 189. 995) CLEVE, Ber. 1888, pag. 893. 996) PLAGEMANN, Ber. 1883. pag. 895. 997) CLAUS u. SCHMIDT, Ber. 1886, pag. 3172. 998) ZINCKE, Ber. 1881, pag. 1493. 999) ZINCKE, Ber. 1882, pag. 282. — 1000) ZINCKE u. FRÖLICH, Ber. 1887, pag. 2893. 1001) KORN, Ber. 1884, pag. 908. 1002) BRAUNS. Ber. 1884, pag. 1133. 1003) ZINCKE, Ber. 1882, pag. 481. 1004) GOËS, Ber. 1880, pag. 124. 1005) ZINCKE, Ber. 1881, pag. 1900. 1006) FUCHS, Ber. 1875, pag. 1023. 1007) BRÖMME, Ber. 1888, pag. 391. 1008) MELDOLA, Chem. Soc. Journ. 45, pag. 156. 1009) FISCHER u. HEPP, Ber. 1888, pag. 676.

Dihydronaphtalindibromid, $C_{10}H_{10}Br_2$, dicke Prismen, Schmp. 73·5 bis 74°, welches sehr leicht 2HBr abspaltet, schon beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, und dabei quantitativ Naphtalin zurückbildet (107). Das in theoretischer Beziehung wichtige Hydrobromnaphtalin ist nicht isolirt worden. Kreisprocess zwischen Naphtalin, Dihydronaphtalin und Dihydrodibromnaphtalin (108).

Einwirkung von 2 At. Brom auf Naphtalintetrahydrür in CS_2 führt zu einem bei 8—10° schmelzenden, bei 212° siedenden Naphtalindihydrür (64).

Durch Destillation von Dihydronaphtoësäure mit Natronkalk bildet sich ein Dihydronaphtalin vom Siedep. 199—200; nach Naphtalin riechende Flüssigkeit.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$. Bildet sich beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium auf 170—190° (66), fast quantitativ bei 6—8stündigem Erhitzen von 10 Grm. Naphtalin mit 3 Grm. rothem Phosphor und 9 Grm. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) auf 210—225° (64). Trennung von unverändertem Naphtalin s. Naphtalintetrahydrürsulfosäure.

1010) ZINCKE u. BRAUNS, Ber. 1882, pag. 1970. 1011) KRONFELD, Ber. 1884, pag. 715. 1012) KORN, Ber. 1884, pag. 3022. 1013) ZINCKE, Ber. 1883, pag. 1563. 1014) BAMBERGER u. BOEKMANN, Ber. 1887, pag. 1711. 1015) RICHTER, Ber. 1887, pag. 227. 1016) KLEIN u. PINNER, Ber. 1878, pag. 1485. 1017) BAMBERGER u. BOEKMANN, Ber. 1887, pag. 1115. 1018) BATTERSHALL, Jahresber. 1872, pag. 452, Ann. 168, pag. 114. 1019) LUGLI, Gazz. chim. ital. 11, pag. 393; Jahresber. 1881, pag. 838. 1020) LOHMANN, Ber. 1878, pag. 1485. 1021) EKSTRAND, Beilsteins Handbuch 1888, Bd. II. pag. 931. 1022) EKSTRAND, Ber. 1885, pag. 1204; Kongl. V.-Acad. Förh. 1885, No. 5, pag. 3. 1023) GRAEFF, Ber. 1883, pag. 2218. 1024) EKSTRAND, Ber. 1879, pag. 1395. 1025) KÜCHENMEISTER, Ber. 1870, pag. 739, Bull. soc. chim. [2] 14, pag. 413. 1026) EKSTRAND, Ber. 1884, pag. 1603. 1027) ELLER, Ann. 152, pag. 275; Ber. 1868, pag. 165. 1028) SCHAEFFER, Ann. 152, pag. 291; Ber. 1869, pag. 90. 1029) SCHMITT u. BURKARD, Ber. 1887, pag. 2699. 1030) NIETZKI u. GUITERMANN, Ber. 1887, pag. 1274. 1031) GRIESS, Ber. 1878, pag. 2199. 1032) WOLFFENSTEIN, Ber. 1887, pag. 1966. 1033) KAUFFMANN, Ber. 1882, pag. 804; Ber. 1883, pag. 683. 1034) LEUCKART u. SCHMIDT, Ber. 1885, pag. 2338. 1035) ROUSSEAU, Comptes rend. 95. Ber. 1882, pag. 2251. 1036) BÖSSNECK, Ber. 1883, pag. 639. 1037) F. VON HEYDEN Nachflg. D. P. 38052 vom 8. Juni 1886. Zusatz zu D. P. 31240 vom 19. Sept. 1884; Ber. 1887, pag. 31. P. 1038) WOLFFENSTEIN, Ber. 1888, pag. 1186, 1039) DARMSTÄDTER u. WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 298. 1040) BAMBERGER u. PHILIP, Ann. 240, pag. 180; Ber. 1886, pag. 3036. 1041) BLUMENTHAL, Ber. 1874, pag. 1095. 1042) EBERT u. MERZ, Ber. 1876, pag. 592. 1043) CLAUS u. MEIXNER, Journ. pr. Chemie [2] 37, pag. 5. 1044) TERISSE, Ann. 227, pag. 136. 1045) GRAEBE, Ber. 1887, pag. 657. 1046) LUGLI, Gazz. chim. ital. 11, pag. 393; Jahresber. 1881, pag. 838. 1047) KAUFFMANN, Ber. 1882, pag. 804; Ber. 1883, pag. 683. 1048) PECHMANN u. WELSH, Ber. 1884, pag. 1651. 1049) HINSBERG, Ber. 1885, pag. 1228. 1050) KOLLARITZ u. MERZ, Ber. 1873, pag. 541. 1051) ROUX, Ann. chim. phys. [6] 12, pag. 334. 1052) GRUCAREVIC u. MERZ, Ber. 1873, pag. 1238, 1241. 1053) VINCENT u. ROUX, Bull. soc. chim. [2] 40, pag. 165; Ber. 1883, pag. 2517. 1054) LEHNE, Ber. 1880, pag. 359. 1055) SPIEGLER, Monatsh. 5, pag. 200. 1056) ELBS, Journ. pr. Chem. [2] 35, pag. 508. 1057) ELBS u. STEINIKE, Ber. 1886, pag. 1967. 1058) GRAEBE u. FEER, Ber. 1886, pag. 2607. 1059) GRAEBE u. BUNGENER, Ber. 1879. pag. 1078. 1060) PÄPCKE, Ber. 1888, pag. 1342. 1061) HAUSAMANN, Ber. 1876, pag. 1515. 1062) GUISEPPE, Ber. 1873, pag. 546. 1063) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 1888, pag. 256. 1064) PAMPEL u. SCHMIDT, Ber. 1886, pag. 2898. 1065) CLAUS u. FEIST, Ber. 1886, pag. 3180. 1066) WITT, Ber. 1888, pag. 321. 1067) ERDMANN, Ber. 1888, pag. 635. 1068) ELBS, Ber. 1883. pag. 1275. 1069) ROUSSEAU, Compt. rend. 94, pag. 133; 95, pag. 39, 232; Ber. 1882. pag. 732, 2251, 2364; Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 151. 1070) ROSPENDOWSKI, Compt. rend. 102, pag. 872; Ber. 1886, pag. 304, R. 1071) WILLGERODT, Ber. 1887,

Wenig penetrant riechende Flüssigkeit; Siedep. 205° (corr.). Specifisches Gew. = 0·981 bei 12·5° (64). Oxydirt sich an der Luft; wird viel leichter als Naphtalin durch Salpetersäure oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung in Phtalsäure übergeführt; conc. Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr liefert es Naphtalin. Mit Pikrinsäure keine Verbindung. Brom wirkt in Schwefelkohlenstofflösung substituirend (64).

Naphtalinhexahydrür, $C_{10}H_{14}$. Zur Darstellung erhitzt man je 6·7 Grm. Naphtalin mit 3 Grm. rothem Phosphor und 9—10 Grm. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 8—10 Stunden auf 240—250° (64, 67, 68).

Angenehm riechendes Oel, Siedep. 204—205° (corr.) (68). Specifisches Gew. = 0·952 bei 0° (67). Vol. bei $t° = 1 + 0{,}0_3 7983 \cdot t + 0{,}0_6 70012 \cdot t^2 + 0{,}0_8 14737 t^3$ (Vol. bei 0° = 1) (69); Brechungsvermögen (32). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure; rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein; rauchende Schwefelsäure liefert zwei Disulfosäuren. Brom reagirt unter Entbindung von HBr und bildet ein Produkt, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Oel, $C_{10}H_9Br$, liefert vom Siedep. 269—270°.

---

pag. 2467. 1072) WALDER, Ber. 1883, pag. 299. 1073) BÖSSNECK, Ber. 1882, pag. 3065; Ber. 1883, pag. 639, 1547. 1074) ADOR u. CRAFTS, Bull soc. chim. 34. pag. 531. Comptes rend. 88, pag. 1355; Jahresber. 1879, pag. 732. 1075) JULIUS, Ber. 1886, pag. 2549. 1076) FITTIG u. EBERT, Ann. 216, pag. 162. 1077) RÖSSING, Ber. 1884, pag. 3000. 1078) EBERT, Ann. 226, pag. 354. 1079) PERKIN, Zeitschr. f. Chemie, 1871, pag. 178. 1080) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 2400. 1081) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 1290. 1082) HANTZSCH, u. LANG, Ber. 1886, pag. 1298. 1083) HANTZSCH u. PFEIFFER, Ber. 1886, pag. 1301. 1084) NUTH, Ber. 1887, pag. 1332. 1085) SCHLIEPER, Ann. 239, pag. 229, 1086) SCHLIEPER, Ann. 236, pag. 174. 1087) STECHE, Ann. 242, pag. 367. 1088) KNORR, Ann. 236. pag. 303. 1089) KNORR, Ber. 1885, pag. 299. 1090) FISCHER u. STECHE, Ann. 242, pag. 364. 1091) COMBES, Comptes rend. 106, pag. 1536; Ber. 1888, pag. 532, R. 1092) LELLMANN u. SCHMIDT, Ber. 1887, pag. 3154. 1093) REED, Journ. pr. Chem. 32, pag. 630; 34. pag. 160; 35, pag. 298; Ber. 1887, pag. 256, R. 1094) CLAISEN, Ann. 237, pag. 273. 1095) CLAUS u. RICHTER, Ber. 1884, pag. 1590. 1096) WISLICENUS, Ann. 246, pag. 347; Ber. 1887, pag. 593. 1097) ROSER, Ber. 1887, pag. 1273. 1098) ROSER, Ber. 1887, pag. 1574. 1099) PECHMANN, Ber. 1883, pag. 516. — 1100) BAEYER u. PERKIN, Ber. 1884, pag. 122. 1101) SCHERKS. Ber. 1885, pag. 378. 1102) PERKIN, Chem. Soc. J. 1888, pag. 7. 1103) ZINCKE u. GERLAND, Ber. 1887, pag. 1510. 1104) ROSER u. HASELHOFF, Ann. 247, pag. 138. 1105) ROSER, Ann. 247, pag. 152. 1106) ROSER, Ann. 247. pag. 129. 1107) REIMER, Ber. 1881, pag. 1802. 1108) ROSER, Ann. 247, pag. 157. 1109) ZINCKE u. GERLAND, Ber. 1888, pag. 2379. 1110) ZINCKE u. GERLAND, Ber 1888, pag. 2396. 1111) BIEDERMANN, Ber. 1886, pag. 1615; VICTOR MEYER, Die Thiophengruppe, 1888, pag. 252. 1112) KNORR, Ber. 1884, pag. 540. 1113) DOEBNER u. VON MILLER, Ber. 1884, pag. 1711. 1114) RIS, Ber. 1884, pag. 2029. 1115) ZINCKE u. BINDEWALD, Ber. 1884, pag. 3026, 1116) BURCKHARDT, Ber. 1886, pag. 2867. 1117) ERDMANN, Ann. 227, pag. 247; Ber. 1885, pag. 228, R. 1118) KEGEL, Ann. 247, pag. 178. 1119) PELIZZARI u. MATTEUCCI, Ann. 248, pag. 157. 1120) RIS, Ber. 1887, pag. 2618. 1121) HELLSTRÖM, Ber. 1888, pag. 3267. 1122) ERDMANN, Ber. 1888, pag. 3444. 1123) FORSLING, Ber. 1888, pag. 2802. 1124) PALMAER, Ber. 1888, pag. 3260. 1125) CANZONERI u. OLIVERI, Gazz. chim. ital. 1886, pag. 486—497; Ber. 1887, pag. 221, R. 1126) MELDOLA u. STREATFEILD, Chem. Soc. Journ. 1887, I, pag. 691; Ber. 1887, pag. 631, R. 1127) PINNER, Ber. 1888, pag. 1222. 1128) FOERSTER, Ber. 1888, pag. 1869. 1129) HEIM, Ber. 1888, pag. 2301. 1130) JACOBSON, Ber. 1888, pag. 2624. 1131) KYM, Ber. 1888, pag. 2807. 1132) MORAWSKI und GLÄSER, Monatsh. 9, pag. 284; Ber. 1888, pag. 647, R. 1133) FRIEDLÄNDER u. WELMANS, Ber. 1888, pag. 3123. 1134) CLEVE, Ber. 1888, pag. 3264. 1135) CLEVE, Ber. 1888, pag. 3271. 1136) CLEVE, Ber. 1886, pag. 2179. 1137) LANGE, Chem. Zeitung. 1888, 12.

Naphtalinoctohydrür, $C_{10}H_{16}$. Dargestellt durch Erhitzen von je 5 Grm. Naphtalin mit 9 Grm. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor 15—20 Stunden auf 260—265° (67).

Nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit; Siedep. 185—190°; specifisches Gew. = 0·910 bei 0°.

Durch Erhitzen von je 4 Grm. Naphtalin mit 20 Ccm. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und ½ Grm. rothem Phosphor 36 Stunden auf 260° erhält man das Naphtalindekahydrür, $C_{10}H_{18}$ (67); Flüssigkeit vom Siedep. 173—180°; spec. Gew. = 0·851 bei 0°; wird von Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure), bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Chromsäuregemisch oder alkalische Permanganatlösung liefern Kohlensäure und Essigsäure. Bei noch stärkerer Einwirkung von Jodwasserstoff, 3 Grm. Naphtalin mit 45 Ccm. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) 48 Stunden auf 280° erhitzt, entsteht das Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, vom Geruch der Petroleumkohlenwasserstoffe. Siedep. 153—158; spec. Gew. = 0·802 bei 0°. Salpeterschwefelsäure greift es in der Kälte nicht an. Brom substituirt langsam in der Kälte (54).

2. Halogenadditionsprodukte. Durch Anwendung gasförmigen oder aus $KClO_3$ und HCl entstehenden Chlors in der Kälte entstehen aus Naphtalin vorzugsweise Additionsprodukte (70—73).

Zur Darstellung derselben reibt man 750 Grm. Naphtalin mit 360 Grm. $KClO_3$ zusammen und trägt aus dem angefeuchteten Gemenge geformte Kugeln in 3900 Grm. concentrirte Salzsäure ein. Es werden so Naphtalindichlorid und Tetrachlorid gebildet (72).

Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, aus dem breiigen Reactionsprodukte durch Auspressen zu gewinnen; durch Abkühlen krystallisirt das meiste darin

---

pag. 856; Ber. 1888, pag. 839 R. 1138) OTTO N. WITT, Ber. 1888, pag. 3468. 1139) KINZELBERGER u. Co. Patentanmeldung 5732 vom 29. August 1887. 1140) DAHL u. Co., D.-R.P. 29084 vom 2. März 1884. 1141) GRIESS, Ber. 1881, pag. 2042. 1142) OTTO N. WITT, Ber. 1886, pag. 1719. 1143) FREUND, D.-R.-P. No. 27346 v. 24. Febr. 1883. 1144) OTTO N. WITT, Ber. 1888, pag. 3489. 1145) FORSLING, Ber. 1888, pag. 3495. 1146) EWER u. PICK, D.-R.-P. 45549 vom 4. Nov. 1887; Ber. 1888, pag. 922 P. 1147) WACKER, Ann. 243, pag. 300; Ber. 1888, pag. 229 R. 1148) KOCK, Ann. 243, pag. 307; Ber. 1888, pag. 230 R. 1149) BIEDERMANN u. JACOBSON, Ber. 1886, pag. 2444. 1150) ZINCKE u. RATHGEN, Ber. 1886, pag. 2482. 1151) JACOBSON, Ber. 1888, pag. 414. 1152) LIEBMANN, Ber. 1887, pag. 3182. 1153) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 1888, pag. 51. 1154) KEBLER u. NORTON, Amer. Chem. J. 10, pag. 217; Ber. 1888, pag. 571 R. 1155) LANGE, Ber. 1888, pag. 260. 1156) EHRLICH und BENEDIKT, Monatsh. f. Chemie. 9, pag. 527. 1157) ONUFROWICZ, Ber. 1888. pag. 3559. 1158) TASSINARI, Ber. 1887, pag. 324 R. 1159) POLONOWSKY, Ber. 1888, pag. 184. 1160) HINSBERG, Ber. 1888, pag. 110. 1161) WOLFF, Ber. 1888, pag. 3360. 1162) ZINCKE u. KEGEL, Ber. 1888, pag. 3378. 1163) ZINCKE u. KEGEL, Ber. 1888, pag. 3540. 1164) EWER u. PICK, D.-R.-P. 45229 vom 23. Oct. 1887. 1165) Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D.-R.-P. 45776 vom 16. März 1888. 1166) SEITZ, Ber. 1889, pag. 254. 1167) KNORR, Ann. 236, pag. 83, 90. 1168) RABE, Ber. 1889, pag. 392. 1169) PFITZINGER u. DUISBERG, Ber. 1889, pag. 396. 1170) IMMERHEISER, Ber. 1889, pag. 412. 1171) NIETZKI u. ZÜBELEN, Ber. 1889, pag. 451. 1172) NIETZKI u. ZÜBELEN, Ber. 1889, pag. 453. 1173) RAKOWSKI, Ber. 1872, pag. 1020. 1174) DÖBNER u. KUNTZE, Ann. 249, pag. 109; Ber. 1889, pag. 23 R. 1175) EKSTRAND, Journ. f. pr. Chemie 38, pag. 139 u. 241; Ber. 1888. pag. 834. R.

noch gelöste Tetrachlorid aus, der Rest durch Lösen in Aether und Versetzen mit Alkohol und Wasser (72).

Flüssig, in Eisessig, Alkohol, Ligroin und Benzol ziemlich leicht löslich, mit Aether mischbar (70, 72), beginnt bei 40—50° HCl zu entwickeln unter Bildung von α-Chlornaphtalin; rascher beim Kochen oder Erhitzen mit alkoholischem Kali (70).

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, Hauptbestandtheil des Reactionsproduktes von $KClO_3$ und HCl auf Naphtalin; daraus durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Chloroform oder Ligroin rein zu erhalten (70, 72). Wird ferner gebildet durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Naphtalin in Chloroform (74), sowie bei Einwirkung von Königswasserdämpfen auf Naphtalin (50).

Dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über Naphtalin, Auskochen des Produktes mit Ligroin zur Entfernung des Dichlorids, $C_{10}H_8Cl_2$, und von etwas $C_{10}H_7Cl \cdot Cl_2$, dann mit Alkohol, um $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_4$ auszuziehen (73). Im Grossen wird ein rascher Chlorstrom in geschmolzenes Naphtalin eingeleitet, welches sich in Steingutgefässen mit je 15—30 Kilo Inhalt befindet. Um zu starke Erhitzung (auf 180°) zu vermeiden, muss während des Einleitens von Chlor von aussen mit Wasser gekühlt werden (80). —

Farblose, wenig glänzende Krystalle, geschmack- und geruchlos; Geruch bei 100° an Campher erinnernd; Schmp. 182° (75); bleibt bis 220° unzersetzt, sublimirt bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung (72). Molecularbrechungsvermögen s. (33). In Alkohol, selbst kochendem, schwer, leichter in Aether, in Wasser nicht löslich.

In kleinen Mengen rasch zum Sieden erhitzt, zerfällt es wesentlich in HCl und β-Dichlornaphtalin, bei mässigem Sieden grösserer Mengen erhält man α- und weniger β-Dichlornaphtalin (77). Alkoholisches Kali liefert [α-] und etwas [ι-] Dichlornaphtalin (75, 77, 78); letzteres wird auch durch feuchtes Silberoxyd aus dem Tetrachlorid gebildet (73). Kochen mit Wasser führt zu Dichlornaphthydrenglykol, $C_{10}H_8(ClOH)_2$, welches auch beim Kochen mit Silberlösung neben Phtalsäure und einem Körper, $C_{10}H_8(ClO)_2$, entsteht (79). Erhitzen mit ¾ Thln. Silberoxyd auf 200° giebt ein krystallisirtes Chlornaphtol, $C_{10}H_7ClO$ (?) und Dichlornaphtalin vom Schmp. 120° (73). Heisse Schwefelsäure wirkt unter HCl-Entwicklung ein, kalte nicht (70). Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·45) liefert fast quantitativ Phtalsäure (72). (Technische Methode zur Darstellung der letzteren).

Ueber ein isomeres β-Naphtalintetrachlorid, welches sich von dem beschriebenen durch grosse Löslichkeit in Alkohol und den Schmelzpunkt 116—118° unterscheiden soll, siehe (81, 72, 11).

Naphtalintrichlorbromid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_3Br$. Aus Naphtalintetrachlorid und Brom. — Rhombische Prismen (186).

Die übrigen Halogenadditionsprodukte des Naphtalins, welche zugleich Wasserstoffatome des Kerns ersetzt enthalten, siehe bei den betreffenden Substitutionsprodukten.

3. Additionsprodukte der unterchlorigen Säure.

Naphtendichlorhydrin, $C_{10}H_8(HClO)_2$. Bildet sich beim Eintragen von Naphtalin in eine ziemlich concentrirte Lösung von unterchloriger Säure. Nach 24 stündigem Stehen sättigt man die Lösung mit Kochsalz und schüttelt mit Aether aus (82). In gelinder Wärme schmelzende Prismen, die sich an der Luft bräunen; in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Gelindes Erwärmen in wässrig-alkoholischer Lösung mit 3—4 Mol. Kali liefert den Naphtenalkohol, $C_{10}H_8(OH)_4$, an der Luft sich rasch bräunende, leicht schmelzbare, nicht flüchtige Prismen; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Seine ammoniakalische Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt, z. B. $C_{10}H_8O_4 \cdot Pb_2$

(bei 100°). Erhitzen mit HJ regenerirt Naphtalin. Warme, sehr verdünnte Salpetersäure liefert Naphtoxalsäure, $C_{10}H_8O_6$. Diese sublimirt in glänzenden, sehr beständigen Krystallen, giebt leicht lösliche Ammon- und Bariumsalze und ein amorphes, hellgelbes Silbersalz, $C_{10}H_6Ag_2O_6$.

Dichlornaphthydrenglykol, $C_{10}H_8(HClO)_2$, von derselben Zusammensetzung wie Naphtendichlorhydrin, entsteht bei 48stündigem Kochen von 3 Thln. Naphtalintetrachlorid mit 100 Thln. Wasser (79). Aus wässrigem Alkohol kleine Krystalle, aus Aether grosse, undeutliche Prismen, bei 155—156° schmelzend. In Alkohol und Aether ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem 1:30 löslich. Mit Salzsäure destillirt entsteht ein Chlornaphtol, mit Wasser und Zinkstaub α-Naphtol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt in der Wärme zu Phtalsäure, rauchende Salpetersäure löst es ohne Gasentwicklung. Verkohlt grösstentheils bei der Destillation für sich unter Bildung von etwas Chlornaphtol. Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 150° lässt alles Cl als HCl austreten, wobei viele harzige Produkte und etwas Dioxynaphtalin (?) gebildet werden. Zink und Schwefelsäure liefern glatt a-Naphtol (83). Mit Acetylchlorid giebt das Glycol ein Diacetat, $C_{10}H_8 \cdot Cl_2(C_2H_3O_2)_2$, perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 130 bis 131°; mit Benzoylchlorid das Dibenzoat, $C_{10}H_8Cl_2(C_7H_5O_2)_2$, Schmp. 148—150°. Beide in Alkohol und Aether löslich.

Substitutionsprodukte des Naphtalins.

1. Halogenderivate.

I. Chlorsubstitutionsprodukte.

α-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$. Bildet sich aus Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_2$, durch alkoholisches Kali oder beim Erhitzen derselben für sich (84, 85), ferner bei Einwirkung von PCl_5 auf α-Naphtalinsulfosäure (86), α-Nitronaphtalin (87) und α-Naphtol (88, 89). Entsteht ebenfalls beim Erhitzen von mit Chlor gesättigtem α-Nitronaphtalin (90), aus α-Diazonaphtalinchlorid, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Cl$, und HCl (91) oder Kupferchlorür (92) und aus Monochlor-β-naphtylamin durch Diazotirung (104).

Darstellung durch Einleiten von Chlor in siedendes Naphtalin und Fractioniren (93), oder in der Kälte bei Gegenwart von $SbCl_3$ (92). —

Farbloses, dünnflüssiges Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen, am Licht unveränderlich, Geruch naphtalinartig. Siedep. 254—255°, corrig. 263° (94). Spec. Gew. = 1·2028 bei 6·4° (gegen Wasser von derselben Temperatur) (86) = 1·2025 bei 15° (87). —

Kochen seiner Lösung in CS_2 mit $AlCl_3$ giebt etwas Naphtalin und β-Chlornaphtalin. Chlor liefert α-Monochlornaphtalintetrachlorid, in Eisessiglösung giebt es β-Trichlornaphtalindichlorid und einen Körper, $C_{10}H_6Cl_5 \cdot O \cdot C_2H_3O$ (95). Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) bildet ein Monochlornitronaphtalin (Schmp. 85°) rauchende Salpetersäure erzeugt α-Dinitrochlornaphtalin (Schmp. 106°) und β-Dinitrochlornaphtalin (Schmp. 180°) (90); durch concentrirte Schwefelsäure entsteht bei 140° eine Monosulfosäure (96); Natrium bildet in ätherischer Lösung eine dem Dinaphtyl polymere Substanz (97). Pikrinsäure bildet ein Additionsprodukt, citronengelbe Nadeln, Schmp. 137° (98).

α-Chlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl \cdot Cl_4$. Bildet sich beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphtalin (85), beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Chlor (95), sowie in geringen Mengen bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte (73), von chlorsaurem Kali und Salzsäure (71) und von Königswasserdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur (50) auf Naphtalin. — Monokline Prismen (aus Chloroform) vom Schmp. 131·5° (95), fast geruchlos; in Alkohol schwer, etwas leichter in Aether, am leichtesten in Chloroform löslich. Kochen mit alkoholischem Kali führt in 1-2-3-Trichlornaphtalin (Schmp. 81°) über (85); Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure (95).

β-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$. Bildung bei Einwirkung von PCl_5 auf Sulfonaphtalid, $(C_{10}H_7)_2SO_2$ (99), β-naphtalinsulfosaures Natron (100) und β-Naphtol (100, 101). Aus salzsaurem β-Diazonaphtalin mit HCl (102, 91) oder Cu_2Cl_2 (92); aus Quecksilbernaphtyl und $SOCl_2$ (103); in kleiner Menge beim Kochen von α-Chlornaphtalin in CS_2 mit $AlCl_3$ (98). —

Zur Darstellung reibt man β-naphtalinsulfosaures Natrium mit 1 Aeq. PCl_5 zusammen, setzt nach dem Flüssigwerden ein weiteres Aequivalent PCl_5 hinzu und destillirt; aus dem Destillat wird durch Wasser das β-Chlornaphtalin abgeschieden, ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute ca. 40 $\frac{0}{0}$ der theoretischen (100).

Nach dem Destilliren eine krystallinische Masse von der Consistenz des Stearins (101), aus Alkohol voluminöse, perlmutterglänzende Blättchen von nicht unangenehmen Geruch (100, 101). Schmp. 61° (102); Siedep. 256—258° (100). Spec. Gew. bei 16° = 1·2656 (100), mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in Alkohol Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich, von alkoholischem Kali bei 220° nicht verändert (100); Chlor liefert

β-Chlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl \cdot Cl_4$ (95). Gelbes, zähes, nach Terpentin riechendes Oel; in Ligroin leicht, in Alkohol schwer löslich. Giebt mit alkoholischem Kali ein bei ca. 180° schmelzendes Trichlornaphtalin.

Dichlornaphtaline, $C_{10}H_6Cl_2$.

1-2-Dichlornaphtalin, entsteht aus Monochlor-β-Naphtylamin (Schmelzpunkt 59°) nach der SANDMEYER'schen Reaction (104). Rhombische Tafeln, Schmp. 34—35°. Liefert mit Chlor kein Additionsprodukt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Dinitrodichlornaphtalin, Schmp. 169·5°. Chromsäure oxydirt zu Dichlornaphtochinon (Schmp. 181°) (1121).

1-3-Dichlornaphtalin. Entsteht aus Dichlornaphtylamin vom Schmp. 82° durch Diazotirung (109), durch Einwirkung von PCl_5, sowohl auf [δ-]Nitronaphtalinsulfonsäure (110), als auch auf [γ-]Nitronaphtalinsulfonsäure (111) (Umlagerung?) Ferner aus einer Naphtolsulfosäure durch PCl_5 (112), wahrscheinlich aus einer bei 129° schmelzenden Naphtalinchlorsulfosäure (113) und durch Diazotirung von 1-3-4'-Dichlornaphtylamin (1122). Feine Nadeln, Schmp. 61°.

1-4-Dichlornaphtalin, früher als [β-] bezeichnet, entsteht durch rasches Erhitzen von Naphtalintetrachlorid zum lebhaften Sieden (114), durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Naphtalin (46), Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von α-Chlornaphtalin (115), Einwirkung von PCl_5 auf 1-4-Chlornitronaphtalin vom Schmp. 85° (116) und auf 1-4-Nitronaphtol vom Schmp. 164° (116). Aus Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, durch Ueberführung in Chlornaphtalinsulfosäure (117) oder Bromnaphtalinsulfosäure (118) oder Diazonaphtalinsulfonsäure (849) und Behandlung der letzteren mit PCl_5. —

Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol); spröde glänzende Prismen (aus Aether-Alkohol); Schmp. 68°, Siedep. 286—287° (114), in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Molecularbrechungsvermögen s. (33).

Chlor in die Chloroformlösung geleitet, giebt [α]-Dichlornaphtalintetrachlorid (95), Brom erzeugt [β]-Tetrachlortribromdinaptalin (85). Salpetersäure (spec. Gew. 1·45) führt in ein Mononitroderivat (Schmp. 92°), Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) in Eisessig in ein Dinitroderivat (Schmp. 158°) (95), kochende Salpetersäure (spec. Gew. 1·3) in Dichlorphtalsäure (Schmp. 182—185°) über (120). CrO_3 in Eisessig liefert Dichlornaphtochinon (Schmp. 171—174°) und Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2$.

1·4'-Dichlornaphtalin, früher [γ-] genannt, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes α-Nitronaphtalin und Destillation des Produktes (121), beim Erhitzen von α-Nitronaphtalin (121) und 1·4'·Dinitronaphtalin (116) mit PCl_5, aus Nitronaphtalinsulfosäure durch Umwandlung in Chlornaphtalinsulfosäure und Behandlung mit PCl_5 (122) aus Naphtalindisulfonsäure (849), 1·4'-Naphtolsulfonsäure (850) und 1·4'·Naphtalindisulfosäure durch PCl_5 (123). — Aus Alkohol farblose, glänzende Schuppen, Schmp. 107°. Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung liefert je nach den Bedingungen vorwiegend 1·4'-Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmp. 85°) oder ein Trichlornaphtalindichlorid (Schmp. 93°) (124). Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) giebt ein Mononitroderivat (Schmelzpunkt 142°) und einen Dinitrokörper (Schmp. 246°) (121, 125, 849); kochende Salpetersäure (spec. Gew. 1·3) eine Nitrochlorphtalsäure (120). CrO_3 in Essigsäure oxydirt zu v-Chlorphtalsäure.

1·3'-Dichlornaphtalin, entsteht durch Destillation von 3·1'-Chlornaphtol mit PCl_5 (850). — Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 48°.

Wahrscheinlich identisch damit ist das durch starkes Erhitzen des bei 125·5° schmelzenden Nitro-β-Naphtalinsulfochlorids mit PCl_5 erhaltene

Dichlornaphtalin, auch als [η-] bezeichnet (126). Nadeln; Schmp. 48°. Mit rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht ein Mononitroprodukt, Schmp. 119°; mit Salpetersäure auf 150° erhitzt entstehen Chlor- und Chlornitrophtalsäure (127).

1·2'-Dichlornaphtalin entsteht durch Diazotirung von 2·1'-Chlornaphtylamin bei Gegenwart von Kupferchlorid und durch Destillation von 2·1'-Chlornaphtol mit PCl_5 (850). — Kleine Nadeln; Schmp. 61·5°.

1·1' Dichlornaphtalin (früher ζ-), entsteht in sehr geringer Menge bei Einwirkung von PCl_3 auf 1·1'-Dinitronaphtalin (125), sowie aus Chlor-α-Naphtylamin durch Diazotirung (120). — Schmp. 83°. Rhomboëdrische Krystallform im Gegensatz zu seinen Isomeren.

2·3'-Dichlornaphtalin, früher [ε-], aus 2·3'-Naphtalindisulfosäure und PCl_5 (126), aus 2·3'-naphtolsulfosauren Salzen durch PCl_5 bei 165° (128) und aus β-Chlornaphtalin-α-Sulfosäure mit PCl_5 (113). — Grosse, monokline Tafeln (aus Aether und Benzol); Schmp. 136°, Siedep. 285°. Schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Salpetersäure liefert in gelinder Wärme ein bei 114° und ein bei 139° schmelzendes Mononitro-, rauchende Säure in Eisessiglösung oder kochende concentrirte, ein bei 253° schmelzendes Dinitro-, rauchende kochende Salpetersäure ein Trinitroderivat (Schmp. 198—200°). Verdünntere Salpetersäure oxydirt bei höherer Temperatur zu Monochlorphtalsäure, deren Anhydrid bei 95° schmilzt (129, 130).

2·2·'Dichlornaphtalin, früher als [δ-] bezeichnet, bildet sich durch Destillation der 2·2'-Naphtalindisulfosäure mit überschüssigem PCl_5 (126). — Grosse Tafeln, in kochendem Alkohol leicht löslich. Schmp. 114°. Mit concentrirter Salpetersäure entstehen bei längerem Stehen zwei Mononitroderivate, mit rauchender in Eisessig kurze Zeit erwärmt ein Dinitroprodukt, Schmp. 245—246°; beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht ein bei 200—201° schmelzender Trinitrokörper. Mit verdünnterer Salpetersäure (spec. Gew. 1·21) auf 140° erhitzt, bildet sich Monochlorphtalsäure (129).

Dichlornaphtaline von unbekannter Constitution.

[α]-Dichlornaphtalin, das Hauptprodukt der Zersetzung des Naphtalin-

tetrachlorids durch kochendes alkoholisches Kali (85, 114, 105). — Spitze, geruchlose Nadeln vom Schmp. 38°, Siedep. 282—284°. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Chlor liefert β-$C_{10}H_6Cl \cdot Cl_4$ (Schmp. 172°) und daneben ein flüssiges Isomeres; Brom giebt [α-]Tetrachlortribromdinaphtalin (85), Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Trinitroderivat (95). CrO_3 oxydirt zu Dichlornaphtochinon (Schmp. 178°). Salpetersäure liefert Dichlorphtalsäure, Schmp. 182—185° (131).

[ι-]Dichlornaphtalin, durch Zerlegung des Naphtalintetrachlorids mit kochendem alkoholischem Kali in geringer Menge (105), ferner durch längeres Erhitzen desselben mit feuchtem Silberoxyd auf 200° (73). — Dünne, durchsichtige, rhombische Blättchen, Schmp. 120°; in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich.

Ein weiteres Dichlornaphtalin soll durch Erhitzen von SCHÄFFER'schem α-naphtolsulfosaurem Salz mit PCl_5 auf 150° entstehen (89). — Schmp. 94°. Aus Aether und Alkohol feine, weisse Nadeln; durch Oxydation entsteht zunächst 1·4-Naphtochinon, dann Phtalsäure.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Naphtalindisulfosäure wurde ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 59° erhalten (123), welches vielleicht ein 1·2'-Derivat, vielleicht auch mit dem 1·3-Körper vom Schmp. 61° identisch ist.

Ueber das Refractionsäquivalent der Dichlornaphtaline s. (132).

Dichlornaphtalin-Additionsprodukte.

[α]-Dichlornaphtalin-a-Chlorid, $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_4$. Beim Behandeln von geschmolzenem [α-]Dichlornaphtalin mit Chlor (95) neben b-Chlorid, welches durch Waschen mit Ligroin entfernt wird. Ferner bei Einwirkung von Chlor auf Naphtalin im Sonnenlicht (73). — Monokline Prismen aus Chloroform; Schmp. 172° (75). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigsäure und Benzol, in Alkohol sehr schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslich. Mit alkoholischem Kali erhält man [α-]Tetrachlornaphtalin (95), mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure (75).

[α-]Dichlornaphtalin-b-chlorid bildet sich neben a-Chlorid beim Behandeln von [α-]Dichlornaphtalin mit Chlor. — Schweres Oel, mit alkoholischem Kali [γ-]Tetrachlornaphtalin gebend (95).

1·4-Dichlornaphtalintetrachlorid. Dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von 1·4-Dichlornaphtalin (95). — Nach Schmelzpunkt, Krystallform und Verhalten gegen alkoholisches Kali identisch mit [α-]Dichlornaphtalin -α-Tetrachlorid.

1·4'-Dichlornaphtalintetrachlorid. Dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte Chloroformlösung des 1·4'-Dichlornaphtalins, Entfernen des überschüssigen Chlors durch Pottaschelösung und Abdestilliren des Chloroforms (124). — Grosse Krystalle, Schmp. 85°; in warmem Alkohol sehr leicht löslich. Wird bei der Destillation oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in HCl und das bei 141° schmelzende [δ-]Tetrachlornaphtalin zersetzt.

Eine Acetylverbindung von der Formel $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_3 \cdot O \cdot C_2H_3O$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf in Eisessig gelöstes Naphtalin oder α-Chlornaphtalin. Schiefe Prismen vom Schmp. 195° (95).

Ein Dichlornaphtalintetrabromid, $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Br_4$, entsteht durch Lösen von Dichlornaphtalin (1·4-?) in Brom. — Kleine, glänzende, monokline Krystalle, in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich, schmilzt wenig über 100° (70).

Trichlornaphtaline, $C_{10}H_5Cl_3$.

1·2·3-Trichlornaphtalin, auch [α-] genannt, bildet sich beim Kochen von α-Chlornaphtalintetrachlorid mit alkoholischem Kali (75), aus α-Naphtoldisulfonsäure mit PCl_5 (133) und aus β-Naphtolsulfosäure durch PCl_5 (134). — Aus Aetheralkohol Prismen vom Schmp. 90°. Mit Salpetersäure auf 200° er-

hitzt, liefert es Trichlornitrophtalsäure (95). Nach CLAUS und MIELCKE hat es die Constitution 1-2-4.

1-4-1'-Trichlornaphtalin, früher [δ-], entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf 1-1'-Dinitronaphtalin, Nitro-1-1'-Dichlornaphtalin, 1-4-1'-Dinitrochlornaphtalin (Schmp. 106°), 1-4-4'-Dinitrochlornaphtalin und auf Nitro-1-4-Dichlornaphtalin (125, 95). — Lange, weiche Nadeln, Schmp. 131°; in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Dichlorphtalsäure übergeführt (125), wodurch die Constitutionsformel bestätigt wird.

1-3-4-Trichlornaphtalin (?) entsteht aus 1-3-4-Dichlornaphtol mit Phosphorpentachlorid (672). — Nadeln; Schmp. 92°. In Alkohol und Eisessig etwas schwer löslich. Bei der Oxydation entsteht Phtalsäure.

[β-]Trichlornaphtalin, aus der über 305° siedenden Fraction des Einwirkungsproduktes von Chlor auf geschmolzenes α-Nitronaphtalin. — Lange, weiche, glänzende Nadeln, Schmp. 90°; leicht löslich in heissem Alkohol (121, 125).

[γ-]Trichlornaphtalin findet sich neben der [β]-Verbindung in dem erwähnten Produkte (121, 125), und bildet sich ferner aus Dichlornaphtalin-α-Sulfosäure durch PCl_5 (135). — Glänzende, lange Nadeln; Schmp. 103°; in kochendem Alkohol leicht löslich. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) längere Zeit auf 175° erhitzt, bildet es Dichlordinitrophtalsäure (?) (135).

[ε-]Trichlornaphtalin, aus Nitro-1-2'-Dichlornaphtalin (Schmp. 119°) und PCl_5. — In Alkohol leicht lösliche Nadeln; Schmp. 65° (110).

[ζ-]Trichlornaphtalin bildet sich aus Dichlor-β-Naphtalinsulfochlorid (Schmp. 133°) (erhalten durch Chloriren von β-Naphtalinsulfochlorid) durch PCl_5 (135). — Aus benzolhaltigem Alkohol feine, weisse Nadeln; Schmp. 56°; in Benzol leicht, in kochendem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) mehrere Tage auf 150—160° erhitzt, liefert es Nitrodichlorphtalsäure.

[η-]Trichlornaphtalin, entsteht bei Behandlung von Nitronaphtalin-2-3'-Disulfochlorid mit PCl_5 bei 170—200° (136). — Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 112·5—113°; in warmem Alkohol leicht, in Benzol sehr leicht löslich, mit Wasserdampf flüchtig.

[θ]Trichlornaphtalin, bildet sich durch Erhitzen von Nitronaphtalin-2-2'-Disulfosäure mit PCl_5 auf 225° (137). — Kleine Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 75·5—76°. Ziemlich löslich in kochendem Eisessig, leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Ein bei ca. 180° schmelzendes Trichlornaphtalin, welches bei der Zersetzung des β-Monochlornaphtalintetrachlorids entsteht, ist nicht näher untersucht (95).

Trichlornaphtalin-Additionsprodukte.

[α-]Trichlornaphtalindichlorid, $C_{10}H_5Cl_3 \cdot Cl_2$, entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von 1-4'-Dichlornaphtalin und darauf folgendem Abdestilliren des Chloroforms (ohne vorher das überschüssige Chlor durch K_2CO_3 zu entfernen, s: 1-4'-Dichlornaphtalintetrachlorid) (124). — Aus Alkohol grosse, prismatische Krystalle; Schmp. 93°. Beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali zerfällt es in HCl und [δ]Tetrachlornaphtalin.

[β-]Trichlornaphtalindichlorid scheidet sich aus einer mit Chlor behandelten Lösung von α-Chlornaphtalin in Eisessig zusammen mit einem Acetylderivat aus, von welchem es durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol getrennt wird (95). — Durch-

sichtige, zerbrechliche Prismen; Schmp. 152°. In Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich. Alkoholisches Kali giebt [α-]Tetrachlornaphtalin, Schmp. 130°. — Das nebenher entstehende Acetylderivat, $C_{10}H_6Cl_2(C_2H_3O_2) \cdot Cl_3$, bildet schiefe Prismen, Schmp. 195°. — Sehr wenig in Alkohol und Essigsäure, leicht in Toluol löslich.

Tetrachlornaphtaline, $C_{10}H_4Cl_4$.

1-2-3-4-Tetrachlornaphtalin bildet sich beim Erhitzen von α-Naphtoltrisulfochlorid mit 2 Thln. PCl_5 auf 200—250° (133). -- Lange, dünne Nadeln; Schmp. 140°. In kaltem Alkohol schwer, in Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Oxydation führt zu Dichlor-1-4-Naphtochinon.

[α-]Tetrachlornaphtalin. Bildung beim Kochen von [α-] Dichlornaphtalin-a-Tetrachlorid mit alkoholischem Kali (85); ebenso aus [β-] Dichlornaphtalintetrachlorid und aus [β-] Trichlornaphtalindichlorid (95, 115, 131). — Lange Nadeln vom Schmp. 130° (aus Aether oder Ligroïn.) Oxydation mit Salpetersäure führt zu Dichlorphtalsäure, Schmp. 183—185°.

[β-] Tetrachlornaphtalin, beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit Chlor in der Hitze (121) neben anderen Produkten. — Farblose, verfilzte Nadeln; Schmp. 194°; in Alkohol sehr schwer löslich.

[γ-] Tetrachlornaphtalin bildet sich durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf [α-] Dichlornaphtalin-b-Tetrachlorid (95). Identisch damit ist LAURENT's Parachloronaphtalose. — Flache, perlmutterglänzende Nadeln; Schmp. 176° in Alkohol und Essigsäure wenig, in Benzol leichter löslich.

[δ-] Tetrachlornaphtalin. Entsteht aus 1-4'- Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmp. 85°) und [α-] Trichlornaphtalindichlorid (Schmp. 93°) mit alkoholischem Kali (124). Ferner durch trockne Destillation von [α-] Dichlornaphtalin-a-Chlorid (Schmp. 172°) und durch Einwirkung von Chlor auf 1-4'-Dichlornaphtalin (131). — Feine Nadeln (aus toluolhaltigem Alkohol); Schmp. 141°; in Alkohol schwer, besser in Toluol löslich. Conc. Salpetersäure erzeugt ein bei 154—155° schmelzendes Mononitroprodukt (124). Bei der Oxydation entsteht Dichlornitrophtalsäure.

[ε-] Tetrachlornaphtalin aus Dinitro-1-4'-Dichlornaphtalin (Schmp. 246; und PCl_5 (124). — Lange Nadeln (aus toluolhaltigem Alkohol); Schmp. 180° in Alkohol schwer löslich.

[ζ-] Tetrachlornaphtalin aus [ε-] Dichlordinitronaphtalin (Schmp. 252 bis 253°) und PCl_5 (129, 139). — Verfilzte Nadeln; Schmp. 159·5—160·5°.

Ueber das Refractionsäquivalent der Tetrachlornaphtaline s. (132).

Pentachlornaphtaline, $C_{10}H_3Cl_5$.

1-1'-2'-3'-4'-Pentachlornaphtalin (auch als [α-] bezeichnet). Bildet sich beim Erhitzen von [α-] Dichlor-1-4-Naphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$ mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200° (140). Zur Darstellung erhitzt man 1 Thl. Dichlornaphtochinon mit 2 Thln. PCl_5 in zugeschmolzenen Röhren langsam auf 250° und erhält dann noch 4—5 Stunden auf 200—250°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen und entweder gleich oder nach der Destillation aus Aetheralkohol oder Aether umkrystallisirt (141, 142). — Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 168·5°; sublimirt schon bei etwa 150—160°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser so gut wie nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem mehr, in Aether leicht löslich. Wird von Alkalien, sowie einem kochenden Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·15—1·2) auf 180—200° oxydirt es zu Tetrachlorphtalsäure (140, 141); längeres Erhitzen mit

8 Thln. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) auf 110—120° führt zu Tetrachlornaphtochinon (142).

[β-] Pentachlornaphtalin, entsteht bei Einwirkung von PCl_5 auf Nitro-[δ-] Tetrachlornaphtalin (124). — Feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. 177°; in Alkohol sehr wenig löslich. Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure entsteht Trichlorphtalsäure.

Hexachlornaphtalin, $C_{10}H_2Cl_6$, (Cl_6 = 1·2·3·4·3'·2'.) Bildet sich bei Behandlung von Trichlornaphtalin mit Chlor in der Hitze (143). — Sechsseitige Säulen; Schmp. 143°; destillirt unzersetzt; kaum löslich in Alkohol, in Aether 1:20. Bei der Oxydation entsteht Perchlornaphtochinon, $C_{10}Cl_6O_2$.

β-Heptachlornaphtalin, $C_{10}HCl_7$ wird beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlor-1-4-Naphtochinon mit 2 Thln. PCl_5 auf 250° erhalten (142, 144). — Sublimirt in kleinen, farblosen Nadeln; Schmp. 194°. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure erhält man β Pentachlornaphtochinon und Tetrachlorphtalsäure.

Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. Zur Darstellung wird Naphtalin zuerst in der Kälte, dann im Oelbade, schliesslich unter Zusatz von $SbCl_3$ mit Chlor behandelt, das erhaltene Produkt mit Salzsäure ausgezogen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet sich ferner aus α-Naphtoltrisulfochlorid durch PCl_5 bei 250° (133), sowie aus Pentachlornaphtochinon oder Tetrachloroxynaphtochinon durch PCl_5 (182). — Lange, dünne, glänzende Nadeln, meist schwach gelblich gefärbt; Schmp. 203° (145); Siedep. 403° (Luftthermometer) (146). In Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Mit Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr geleitet giebt es Naphtalin neben anderen Kohlenwasserstoffen (Dinaphtyl?). Mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, zerfällt es in Octan und Aethan [6]; Erhitzen mit Chlorjod, besser mit $SbCl_5$, auf 280—300° bewirkt Zerfall in Perchlormethan, Perchloräthan, Perchlorbenzol (145). — Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf erhitzte Chlornaphtaline soll das Enneachlordinaphtalin, $C_{20}H_7Cl_9$, entstehen; weisse Nadeln vom Schmp. 156—158°; in Aether, Chloroform, Ligroin leicht, in Alkohol schwerer löslich (85). Vielleicht ein Gemenge verschiedener Chlornaphtaline.

II. Bromsubstitutionsprodukte.

α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$. Bildet sich durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches, oder in Schwefelkohlenstoff gelöstes Naphtalin (147, 148, 149), von Brom auf Quecksilbernaphtyl (150); durch Erhitzen von Naphtalin mit Bromcyan auf 250°.(151); aus Bromnaphtylamin (Schmp. 94°) durch Diazotirung und Kochen mit absolutem Alkohol (152) und aus α-Naphtylamin durch salpetrige Säure und Kupferbromür (153).

Zur Darstellung im Grossen löst man Brom in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge auf, setzt das fein gepulverte Naphtalin hinzu und lässt unter starkem Umrühren durch eine bis auf den Boden gehende Röhre verdünnte Salzsäure zufliessen. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen, darauf getrocknet und in emaillirten Gefässen auf 200° erhitzt, bis sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt. (Ausbeute 70—80 % der Theorie.) (154). —

Farblose, stark lichtbrechende, am Licht sich färbende Flüssigkeit; erstarrt in Kältemischung und schmilzt dann bei + 4 bis 5° (98); Siedep. 277°. Spec. Gew. bei 12° = 1,503 (147). In Wasser unlöslich, mischt sich mit Alkohol, Aether, Benzol; löst Naphtalin, Dibromnaphtalin, Jod, Quecksilberjodid, Oele, Fette,

Lack u. s. w. Brechungsexponent bei $+ 8^\circ = 1{\cdot}66264$ (Aenderung für $1^\circ = 0{\cdot}000\,45$) (155). Refractionsäquivalent s. (132).

Es eignet sich sehr zum Bestimmen von Brechungsexponenten im KOHLRAUSCH'schen Totalreflectometer, da es einen höheren Brechungsexponenten als Schwefelkohlenstoff besitzt und derselbe sich mit der Temperatur nicht so stark ändert wie bei jenem. Ferner kann man die untersuchten Krystalle aus der Flüssigkeit herausnehmen ohne wie beim Schwefelkohlenstoff die Politur der Flächen zu zerstören, bei welchem sich durch Verdunsten der Flüssigkeit Wasser auf den Krystallen niederschlägt und sie anätzt.

Mit Pikrinsäure entstehen citronengelbe Nadeln, Schmp. 134—135° (98). Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung (148, 150), wässeriges Natron soll bei 300° α-Naphtol liefern (156), Natrium wirkt bei 100° nicht, bei Siedetemperatur sehr heftig ein; in Benzollösung entstehen durch Natrium geringe Mengen Dinaphtyl (157). Durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung zu Naphtalin reducirt; in Benzollösung entsteht Quecksilberdinaphtyl (150). Zinknatrium wirkt auf die Benzollösung nicht ein; Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester liefern Naphtoësäure. Aus α-Bromnaphtalin in Schwefelkohlenstofflösung entsteht durch $AlCl_3$ β-Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, etwas Naphtalin und andere Körper. In Toluollösung entsteht durch $AlCl_3$ Naphtalin und p-Bromtoluol (98). Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) liefert ein Mononitroprodukt (158), die rauchende Säure zwei Dinitroderivate (159). Rauchende Schwefelsäure erzeugt Bromnaphtalinsulfosäure (150); Erhitzen mit Cyansilber oder Cyanblei führt zu α-Naphtonitril, welches auch durch Destilliren des α-Bromnaphtalins über erhitztes Blutlaugensalz neben Naphtalin gebildet wird (151). CrO_3 in Eisessig giebt Phtalsäure (160).

β-Bromnaphtalin entsteht durch Diazotirung des β-Naphtylaminsund Kochen des β-Diazonaphtalinperbromids mit Alkohol (102, 91) oder Einwirkung von Kupferbromür auf das Diazobromid (161); aus β-Naphtol und PBr_5 (162, 163); aus α-Bromnaphtalin in 3—4 Thln. CS_2 gelöst durch Erwärmen mit 0·15 bis 0·2 Thln. $AlCl_3$ (neben Naphtalin und Dibromnaphtalin) (98). — Blättchen, Schmp. 58° (161); Siedep. 281—282° (cor.) (162). Spec. Gew. = 1·605 bei 0° (98). In Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol sehr leicht löslich. Mit Pikrinsäure gelbe Nadeln, Schmp. 86° (162).

Ein Dihydrobromnaphtalin, $C_{10}H_9Br$, entsteht durch Zusammenbringen von 12·84 Grm. Brom und 10·7 Grm. Naphtalinhexahydrür, Kochen des mit Wasser gefällten Oeles mit alkoholischem Kali und Fraktioniren des mit Wasserdampf überdestillirten Oeles. — Flüssig; Siedep. 269—270° (164).

Bromnaphtalindichlorid, $C_{10}H_7Br.Cl_2$. Bildet sich durch Einleiten von Chlor in Bromnaphtalin. — Rhombische Tafeln; Schmp. 165° (149).

Dibromnaphtaline, $C_{10}H_6Br_2$.

1-2-Dibromnaphtalin [ortho]. — Bildet sich aus Brom-β-Naphtylamin (durch Bromiren von Acet-β-Naphtylamin) durch N_2O_3 und HBr (165). — Aus Alkohol, Aceton und Petroleum in schönen, rhombischen Prismen; Schmp. 63°.

Vielleicht ist damit identisch ein Dibromnaphtalin, welches aus Naphtalin und Brom (166), sowie aus Brom-β-Naphtol durch PBr_3 (167) erhalten wurde. — Aus Alkohol monokline Prismen; Schmp. 67—68°. Rauchende Salpetersäure giebt ein Dibromnitronaphtalin.

1-3-Dibromnaphtalin [meta-]. Entsteht aus Dibrom-α-Naphtylamin durch salpetrige Säure und Alkohol (165, 168). — Aus Alkohol weisse Nadeln, Schmelzpunkt 64°.

1·4-Dibromnaphtalin [para-] [β-]. Bildung als Hauptprodukt aus Brom und Naphtalin oder α-Bromnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur (169); aus Brom und α-Nitronaphtalin in geringer Menge (166); aus Bromnitronaphtalin (Schmp. 85°) und PBr_5 (170); aus α-Bromnaphtalinsulfosäure (durch Sulfuriren von α-Bromnaphtalin) und PBr_5 (170); aus Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$ durch N_2O_3 und PBr_5 (170); aus 1·4-Bromnaphtylamin (durch Bromiren von α-Acetnaphtalid) durch Austausch von NH_2 gegen Br (165).

Dargestellt durch Ueberleiten eines mit Bromdampf gesättigten Luftstromes über gekühltes Naphtalin und Umkrystallisiren das Produktes aus Alkohol (171).

Lange Nadeln; Schmp. 81—82°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 310° (171). 1 Thl. löst sich bei 11·4° in 76 Thln. Alkohol (von 93·5%); bei 56° in 16·5 Thln. Alkohol (171). Alkoholisches Kali wirkt nicht ein (169); Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) liefert in der Kälte Dibromnitronaphtalin (158), beim Kochen Bromdinitronaphtalin, Dibromphtalsäure und eine oder zwei Bromnitrophtalsäuren (66, 172, 173). CrO_3 und Eisessig geben Dibrom-1·4-Naphtochinon und Dibromphtalid, $C_8H_4Br_2O_2$ (173). Mit Brom entstehen zwei Tetrabromide, $C_{10}H_6Br_2 \cdot Br_4$.

1·4'-Dibromnaphtalin [γ-] entsteht als Nebenprodukt bei der direkten Bromirung des Naphtalins (174, 175); aus [α-] Dinitronaphtalin (Schmp. 217°) oder Brom-α-Naphtalinsulfosäure (durch Bromiren von α-Naphtalinsulfosäure) und PBr_5 (170); aus α-Naphtalinsulfosäure und Brom neben [η-] Dibromnaphtalin (176). — Aus Alkohol glänzende Schuppen; Schmp. 130·5—131·5; Siedep. 325—326°. Schwer löslich in Eisessig, leicht in Aether; in Alkohol von 93·5% bei 56° 1:50 löslich. Oxydation mit Salpetersäure liefert Bromnitrophtalsäure, CrO_3 und Eisessig führen zu [α-] Bromphtalsäure.

2·2' Dibromnaphtalin [δ-], aus 2·2'-Naphtalindisulfosäure und PBr_5. — Dünne Tafeln; Schmp. 140·5° (170).

[ε-] Dibromnaphtalin aus α-Bromnaphtalinsulfosäure durch PBr_5 (170). — Schmp. 159·5.

[η-] Dibromnaphtalin aus α-Naphtalinsulfosäure und Brom neben 1·4'-Derivat (176). — Glänzende Nadeln; Schmp. 76—77°; siedet unzersetzt oberhalb 360°. Nach Jolin entspricht es dem 1·2'- [η-] Dichlornaphtalin; nicht bewiesen. Möglicherweise ist damitidentisch ein aus Dibromnaphtylamin (Schmp. 105°) oder dessen Isomeren (Schmp. 101—102°) durch Aethylnitrit erhaltenes Dibromnaphtylamin, Schmp. 74°. Flache Nadeln (177).

Dibromnaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Br_2Cl_4$. Entsteht durch Ueberleiten von Chlor über geschmolzenes [1·4-]? Dibromnaphtalin. — Monokline, gegen 155)°, schmelzende Säulen. Bei der Destillation entsteht Bromtrichlor- und Tetrachlornaphtalin (178.

Dibromnaphtalintetrabromid, $C_{10}H_6Br_2 \cdot Br_4$. Bei Einwirkung von Brom auf 1·4-Dibromnaphtalin bei 0° entstehen gleichzeitig zwei Tetrabromide (179, 169, 178). Nach ¼ Stunde behandelt man das Produkt mit Aether; ungelöst bleibt das [α-]Derivat, rhombische Krystalle Schmp. 97—100° (?), während das [β-]Derivat durch Eindampfen der mit Kali gewaschenen Aetherlösung und Umkrystallisiren gewonnen wird (179). — Prismen; Schmp. 173—174°; beim Schmelzen wird Br und HBr entwickelt. Mit Natriumäthylat entsteht das bei 175° schmelzende [α-] Tetrabromnaphtalin.

Tribromnaphtaline, $C_{10}H_5Br_3$.

1·2·4-Tribromnaphtalin entsteht aus Dibrom-α-Naphtylamin (Schmp. 118 bis 119°) durch N_2O_3 und HBr (165) und durch Erhitzen von Bromnitronaphtylamin ($NH_2 : NO_2 : Br = 1:2:4$) (Schmp. 200°) mit Bromwasserstoff und Eisessig auf 130° (180). — Kleine Nadeln; Schmp. 113—114°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und in Aceton. Ver-

dünnte Salpetersäure liefert bei 180° Phtalsäure. 1-4-1'-Tribromnaphtalin, [β-] entsteht aus [β-] Dibromnitronaphtalin (Schmp. 116·5°) und PBr_5 (170). — Nadeln; Schmp. 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

[α-] Tribromnaphtalin, aus Dibromnaphtalinbromid durch alkoholisches Kali (169) und beim Bromiren von Naphtalin. — Nadeln; Schmp. 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

[γ-] Tribromnaphtalin wird erhalten beim Behandeln von Bibrom-β-Naphtalinsulfosäure mit PBr_5 (170). — Kurze Nadeln; Schmp. 86·5°.

Ein Tribromnaphtalin (1-3-2'- oder 1-3-3') entsteht aus Dibrom-β-Naphtylamin (Schmp. 105°) durch N_2O_3 und HBr (177). — Nadeln, Schmp. 110°.

Ein Tribromnaphtalin (1-3-1'- oder 1-3-4') bildet sich aus Dibrom-α-Naphtylamin (Schmp. 101—102°) durch Diazotirung (177). — Schmp. 105°.

Verbindungen von der Formel $C_{10}H_5Br_5$ und $C_{10}H_5Br_7$ sind von LAURENT erhalten worden (181).

Tetrabromnaphtaline, $C_{10}H_4Br_4$. 1-4-2'-3'- Tetrabromnaphtalin [α-] entsteht durch Kochen von [β-] Dibromnaphtalin-Tetrabromid in Benzollösung mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat.

Der nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel bleibende Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (179); es bildet sich ferner neben der [β-] Modification beim Behandeln von [α-] Dibromnaphtalin-Tetrabromid mit Natriumalkoholat. — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 175°. Sublimirt in perlmutterglänzenden Tafeln. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und kochendem Alkohol. CrO_3 und Essigsäure geben Dibromphtalid, $C_8H_4Br_2O_2$, (Schmelzpunkt 188°) und Tetrabrom-1-4--Naphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$, (Schmp. 224°). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es theilweise in eine physikalisch-isomere Modification, ein schweres Krystallpulver von demselben Schmp. 175° verwandelt, welches bei weiterem Umkrystallisiren wieder die Nadeln liefert.

[β-] Tetrabromnaphtalin, als Nebenprodukt bei der Darstellung der [α-] Modification aus [α-] Dibromnaphtalintetrabromid erhalten. — Kleine Nadeln, Schmp. 119—120° (179).

Tetrabromnaphtalintetrabromid, $C_{10}H_4Br_8$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf 1-4-Dibromnaphtalin (179). — Schmilzt unter Entwicklung von Br und HBr bei 172—174°.

Pentabromnaphtalin, $C_{10}H_3Br_5$, wird erhalten durch Erhitzen von Tetrabromnaphtalin mit Brom auf 150°. — Krystallinische Körner; in Alkohol nicht, in Aether sehr schwer, in heissem Benzol leicht löslich; unzersetzt destillirbar. Wird durch alkoholisches Kali nicht verändert.

Hexabromnaphtalin, $C_{10}H_2Br_6$. Wird erhalten durch Erhitzen von Pentabromnaphtalin mit Brom und etwas Jod auf 350° oder auch direct aus Dibromnaphtalin durch ganz langsames Erhitzen mit denselben Reagentien, wobei man öfters durch Oeffnen der Röhren die entwickelten Gase herauslässt. — Feine Nadeln; Schmp. 245—246°, unzersetzt flüchtig. In heissem Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin mässig, in Alkohol und Aether nicht löslich.

III. Chlor-Brom-Substitutionsprodukte.

1-4'-Chlorbromnaphtalin, $C_{10}H_6ClBr$. Bildet sich aus 1-4'-Naphtylaminsulfosäure (aus 1-4'-Nitronaphtalinsulfosäure) durch Diazotirung und Behandlung mit PCl_5 (184). — Nadeln, Schmp. 115°.

[β-] Chlorbromnaphtalin entsteht aus α-Bromnaphtalin und Chlor (185). — Schmelzpunkt 119—119·5°.

Ein drittes Chlorbromnaphtalin bildet sich aus α-Chlornaphtalin und Brom (185). — Schmp. 65—66°.

Chlorbromnaphtalintetrabromid, $C_{10}H_6ClBr \cdot Br_4$. Aus Chlorbromnaphtalin mit Brom. Trikline Säulen; Schmp. 110° (187).

Chlordibromnaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_5ClBr_2 \cdot Cl_4$. Aus Bibromnaphtalintetrachlorid durch Chlor. — Trikline Säulen; Schmp. 150° (187).

LAURENT hat folgende Chlorbromderivate dargestellt (187):

Dichlorbromnaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2Br$. Aus [α-] Dichlornaphtalin und Brom bei gewöhnlicher Temperatur. — Feine Nadeln. Schmp. gegen 80°. Destillirt unzersetzt; wird von Kali nicht angegriffen; Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dichlordibromnaphtaline, $C_{10}H_4Cl_2Br_2$.

α-Modification, aus Dichlornaphtalin und Brom. — Trikline Säulen, kaum löslich in Alkohol und Aether.

β-Modification, durch Chloriren von Dibromnaphtalin. — Trikline Säulen, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Trichlorbromnaphtaline, $C_{10}H_4Cl_3Br$. Die α-Modification entsteht aus Trichlornaphtalin und Brom im Sonnenlicht; die β-Modification durch Ueberleiten von Chlor über Dibromnaphtalin und Behandlung des Produktes mit alkoholischem Kali; die γ-Modification durch Destillation von Dibromnaphtalin-Tetrachlorid neben Trichlornaphtalin.

Trichlordibromnaphtaline, $C_{10}H_3Cl_3Br$. Die α-Modification entsteht aus Monochlordibromnaphtalintetrachlorid mit alkoholischem Kali; die β-Modification aus Naphtalintetrachlorid und Brom im Sonnenlichte.

Durch Einwirkung von 4 Atomen Brom auf [α-] Dichlornaphtalin und Erhitzen des Produktes mit alkoholischem Kali entsteht das

[α-] Tetrachlortribromdinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_4Br_3$; Schmp. 74—76° (85). Analog entsteht aus [β-] Dichlornaphtalin das [β-] Tetrachlortribromdinaphtalin, Schmp. 71—73°.

IV. Jodsubstitutionsprodukte.

α-Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$. Bildet sich beim Eintragen von Jod (4 At.) in eine Lösung von Quecksilbernaphtyl in Schwefelkohlenstoff (150), sowie bei Behandlung von α-Naphtylamin mit salpetriger Säure und Jodkalium (188, 189). — Dickes Oel von nicht unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser; erstarrt nicht in einer Kältemischung: siedet über 300° unzersetzt. In Wasser nicht löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss mischbar; löst Jod und Quecksilberjodid. Warme Schwefelsäure löst es unter Abscheidung von Jod; Natriumamalgam reducirt in alkoholischer Lösung zu Naphtalin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht etwas Naphtalin; quantitativ wird dieses durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) regenerirt. Erhitzen mit Cyansilber auf 350° liefert reichliche Mengen von α-Naphtonitril (129, 151). In Schwefelkohlenstofflösung entsteht durch $AlCl_3$ Naphtalin neben Jod und Harzen (98). Pikrinsäure giebt eine Verbindung vom Schmp. 127°. Goldgelbe Nadeln (98).

β-Jodnaphtalin, dargestellt aus β-Naphtylamin durch N_2O_3 und KJ (190). — Farblose Blättchen; Schmp. 54·5°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig; mit Wasserdampf flüchtig. Zinkaethyl wirkt bei 100° nicht ein; Jodaethyl und Natrium liefern bei 110° Naphtalin und Aethylnaphtalin (?).

1-2-Dijodnaphtalin, $C_{10}H_6J_2$, entsteht aus α-Nitro-β-Jodnaphtalin (Schmelzpunkt 108·5°) durch Reduction und darauf folgenden Austausch der Amidogruppe gegen Jod (177). — Schuppen; Schmp. 81°.

1-4-Dijodnaphtalin entsteht aus 1-4-Nitrojodnaphtalin (Schmp. 123°) analog der 1-2-Verbindung (177). — Nadeln. Schmp. 109—110°.

V. Brom-Jod-Substitutionsprodukte.

1-2-Bromjodnaphtalin, $C_{10}H_6BrJ$; bildet sich aus 1-2-Bromnaphtylamin durch Diazotirung und Behandlung mit Jodwasserstoff. — Dicke Nadeln; Schmp. 94° (177). — Analog entsteht

1-3-Bromjodnaphtalin aus 1-3-Bromnaphthylamin (Schmp. 71·5°). — Lange Nadeln; Schmp. 68° (177).

1-4-Bromjodnaphtalin durch dieselbe Reaktion aus 1-4-Bromnaphtylamin (Schmp. 94°) (177). — Lange, flache Nadeln; Schmp. 83·5°.

Fluorderivate des Naphtalins sind bis jetzt nicht bekannt.

Die Cyanderivate sind als Nitrile bei den zugehörigen Carbonsäuren behandelt.

2. Schwefelhaltige Derivate.

I. Sulfhydrate.

α-Naphtylsulfhydrat (α-Naphtylmercaptan, α-Thionaphtol), $C_{10}H_7SH$. Dargestellt durch Reduction von α-Naphtalinsulfosäurechlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf (191, 192). — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von unangenehmem, nicht sehr intensivem Geruch. Siedep. 285°; spec. Gew. = 1·146 bei 23° (191); in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Wasser nicht mischbar; etwas löslich in wässrigen Alkalien, daraus durch Säuren milchig abgeschieden. In alkoholisch-ammoniakalischer Lösung oxydirt es sich an der Luft zu α-Naphtyldisulfid.

Mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung entsteht $(C_{10}H_7S)_2Pb$, gelbes Niederschlag; mit Quecksilberoxyd bildet sich $(C_{10}H_7S)_2Hg$, ein blassgelbes Pulver (191).

β-Naphtylsulfhydrat bildet sich aus β-Naphtalinsulfosäurechlorid durch Zink und Schwefelsäure (192) oder Zinn und Salzsäure (193). — Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol), nicht stark, aber widerlich riechend. Schmp. 75° mit Wasserdampf nicht flüchtig. — $(C_{10}H_7S)_2Pb$, orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches durch Chlorcyan Sulfocyannaphtyl liefert (193). Neuere Litteratur s. Ber. 1889, pag. 821.

II. Sulfide.

α-Naphtylsulfid, $(C_{10}H_7)_2S$. Entsteht durch Destillation von α-naphtalinsulfosaurem Kali mit Rhodankalium (194). — Lange, weisse Nadeln (aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol); Schmp. ca. 100°; in Alkohol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff und Eisessig sehr leicht löslich. Durch Chromsäuremischung tritt Oxydation ein, doch wurde ein Dinaphtylsulfon nicht isolirt (195).

α-Naphtyldisulfid, $(C_{10}H_7)_2S_2$. Dargestellt durch Stehenlassen einer Lösung von α-Naphtylsulfhydrat in alkoholischem Ammoniak an der Luft (191). — Monokline Krystalle; Schmp. 85°; unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich. Reduction mit Zink und Schwefelsäure führt zu α-Naphtylsulfhydrat (191).

β-Naphtyldisulfid. Durch Erhitzen von Sulfocyannaphtyl mit Natriumamalgam auf 150—160°. — Kleine Nadeln; Schmp. 132° (192, 193).

III. Sulfocyanide.

β-Naphtylsulfocyanid, $C_{10}H_7S{\cdot}CN$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Bleinaphtylmercaptid, $(C_{10}H_7S)_2Pb$. — Weisse, glänzende Masse; Schmp. 35°; zerfällt vollständig bei der Destillation. Kaliumsulfhydrat liefert Thionaphtol neben Rhodankalium; conc. Salzsäure zerlegt in CO_2, NH_3 und Naph-

tylsulfhydrat; Natriumamalgam giebt bei 150—160° glatt Naphtyldisulfid und Cyannatrium.

IV. Senföle.

α-Naphtylsenföl, $C_{10}H_7 \cdot N \cdot CS$. Dargestellt aus α-Dinaphtylsulfoharnstoff durch PCl_5 (196), Salzsäure (197) oder Phosphorpentoxyd (198). — Lange, glänzende Nadeln; Schmp. 58°; in Benzol und Aether leicht, in Ligroin wenig, in Alkohol, namentlich in der Wärme, reichlich löslich; jedoch wirkt letzterer schon in der Siedehitze zersetzend ein unter Bildung von β-Naphtylsulfurethan.

β-Naphtylsenföl entsteht aus β-Dinaphtylsulfoharnstoff (aus β-Naphtylamin und CS_2) durch PCl_5, P_2O_5 (199) oder Salzsäure (197). Schmp. 62—63°.

V. Sulfone.

Dinaphtylsulfone, $(C_{10}H_7)_2SO_2$. Bei Einwirkung concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin entstehen neben den in Wasser löslichen Sulfosäuren zwei darin unlösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Sulfone (200, 201). Zur Darstellung (195) erhitzt man 8 Thle. reines Naphtalin mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure so lange auf 180°, als noch Wasserdämpfe entweichen; lässt auf 100° abkühlen und setzt 4 Thle. kochendes Wasser hinzu. Man erhält beim Erkalten zwei Schichten, von denen die untere fast reine β-Naphtalinsulfosäure ist. Die obere wird mit Wasserdampf destillirt, bis kein unangegriffenes Naphtalin mehr entweicht und dann der Destillationsrückstand mit heissem Schwefelkohlenstoff extrahirt. Das aus diesem Lösungsmittel erhaltene

α-Dinaphtylsulfon wird durch abwechselnde Krystallisation aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigt. — Prismatische Krystalle (aus CS_2); Schmelzpunkt 123°; in siedendem Alkohol, Aether und heissem Schwefelkohlenstoff mässig, in heissem Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin sehr wenig löslich. Durch CrO_3 in Eisessig leicht oxydirt, aber nicht von Chromsäuremischung.

β-Dinaphtylsulfon wird aus dem Rückstande von der Extraction mit Schwefelkohlenstoff durch wenige Krystallisationen rein erhalten. — Seidenartige Nadeln; Schmp. 177°; ziemlich löslich in heissem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und kochendem Aether, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol. Mit PCl_5 liefert es β-Chlornaphtalin und β-Naphtalinsulfochlorid (202). Wird von heisser, concentrirter Schwefelsäure gelöst; mit Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat. Gegen CrO_3 verhält es sich wie das α-Sulfon.

α-Phenylnaphtylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Bildet sich (neben dem isomeren β-Sulfon) bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Benzolsulfosäure und Naphtalin bei 170—190° oder von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzolsulfochlorid und Naphtalin (203). Trennung von der β-Verbindung durch fractionirte Krystallisation aus Aether-Alkohol, in dem das α-Sulfon schwerer löslich ist. — Rhomboëdrische, glanzlose Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 99·5—100·5°. Wenig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich.

β-Phenylnaphtylsulfon entsteht neben der α-Verbindung in den oben angeführten Reactionen; ferner aus β-Naphtalinsulfosäure und Benzol durch Phosphorsäureanhydrid bei 180—200° (203) und aus Naphtalin und Benzolsulfochlorid durch Zinkstaub (204), nicht bei Einwirkung von $AlCl_3$ (205). — Fächerförmig gruppirte, glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Aether); Schmp. 115 bis 116° (203).

α-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Bildet sich aus α-Naphtalinsulfochlorid und Dimethylanilin (neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan) (206). — Schmp. 91°; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° liefert Naphtalin, Anilin, Schwefelsäure und Chlormethyl; Reduction mit Zink und Schwefelsäure führt zu α-Naphtylsulfhydrat und Dimethylanilin. Erwärmen mit rauchender Salpetersäure giebt Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfosäure.

β-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon, bildet sich analog aus β-Naphtalinsulfochlorid und Dimethylanilin (206). — In Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert mit conc. Salzsäure dieselben Producte wie das α-Sulfon, mit Zink und Schwefelsäure Dimethylanilin und β-Naphtylsulfhydrat, mit rauchender Salpetersäure Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfosäure (206).

VI. Sulfoxyde.

Dinaphtylsulfoxyd, $(C_{10}H_7)_2SO$, bildet sich beim Erhitzen einer Lösung von Naphtylendinaphtylsulfoxyd (s. d.) mit $K_2Cr_2O_7$ (207). — Prismen; Schmp. 162°.

Dinitronaphtylsulfoxyd, $(C_{10}H_6NO_2)_2SO$. Durch 4 stündiges Erhitzen von Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·21) auf 130—140° (207.) — Goldgelbe Prismen; Schmp. 230—231°. Unlöslich in Alkalien, fast unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Eisessig.

Naphtylendinaphtylsulfoxyd, $C_{30}H_{20}SO$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Naphtonitrile aus α- und β-naphtalinsulfosaurem Kali und gelbem Blutlaugensalz; aus den höchstsiedenden Antheilen durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten (207). — Lange Nadeln; Schmp. 111°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, warmem Eisessig. Brom substituirt; $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig liefern Dinaphtylsulfoxyd; verdünnte Salpetersäure erzeugt Dinitronaphtylsulfoxyd. Essigsäureanhydrid reagirt nicht.

Tribromnaphtylendinaphtylsulfoxyd, $C_{30}H_{17}Br_3SO$. Bildet sich bei Einwirkung von Brom und etwas Jod auf Naphtylendinaphtylsulfoxyd in Schwefelkohlenstofflösung (207). — Nadeln; Schmp. 182°. Sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

VII. Sulfinsäuren.

α-Naphtalinsulfinsäure, $C_{10}H_7 \cdot SO_2H$, wird dargestellt durch Eintragen von Natriumamalgam in eine siedende, alkoholisch-ätherische Lösung von α-Naphtalinsulfochlorid, Abdestilliren des Aethers und Abscheiden der gebildeten Säure mittelst Salzsäure (150, 208). Die durch ihr Blei- oder Bariumsalz gereinigte Säure bildet weisse, glänzende Schüppchen, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen; in salzsäurehaltigem Wasser schwer, in reinem Wasser leichter, mässig in Alkohol, in Aether schwer löslich. Verdünnte Salzsäure spaltet bei 130° in Naphtalin und schweflige Säure.

$K \cdot C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Seidenglänzende Schüppchen. — Ag. A.*) Schüppchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba \cdot A^*_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, seideglänzende Nadeln, löslich in 201 Thln. Wasser von 14° und in 50 Thln. siedendem Wasser. — $Pb \cdot A^*_2 + H_2O$, verzweigte, glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

β-Naphtalinsulfinsäure entsteht, analog der α-Säure, aus β-Naphtalinsulfochlorid durch Natriumamalgam. — Mikrokrystallinisches, glanzloses Pulver; Schmp. 105°; in Alkohol, Aether und Wasser mässig löslich. Wird von verdünnter Salzsäure, in der sie kaum löslich ist, schon bei 150° in Naphtalin und schweflige Säure gespalten. Bromwasser liefert Brom-β-Naphtalinsulfinsäure (208). —

$K \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwach glänzende Schüppchen. — $Mg.A^*_2 + 6H_2O$. Fettglänzende Schüppchen, leichter in Alkohol als in Wasser löslich. — $CaA^*_2 + 3H_2O$. Glanzlos, krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — BaA^*_2. Schwach seidenglänzende Nadeln; löslich in 21·5 Thln. Wasser von 15° und in 16 Thln. siedendem Wasser.

) A bedeutet den nach Abzug von 1 Atom Wasserstoff bei einbasischen Säuren, von 2 Atomen Wasserstoff bei zweibasischen Säuren u. s. w. verbleibenden Säurerest.

Chlornaphtalinsulfinsäure, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2H$. Bildung beim Eintragen von Natriumamalgam in die ätherische Lösung von Chlornaphtalinsulfobromid (208). — Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6Cl.SO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lebhaft glänzende Schuppen (aus Wasser); in Alkohol fast unlöslich.

Brom-β-Naphtalinsulfinsäure, $C_{10}H_6Br \cdot SO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der β-Naphtalinsulfinsäure. — Weisses Pulver. — $Ba(C_{10}H_6Br SO_2)_2$. Körniges Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol fast nicht löslich (208).

Naphtalindisulfinsäuren hat man aus den Chloriden der Naphtalindisulfosäuren nicht darstellen können (208).

VIII. Sulfonsäuren.

Die beiden isomeren Naphtalinsulfonsäuren entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von warmer concentrirter Schwefelsäure auf Naphtalin (209 bis 212, 215), beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in geschmolzenes Naphtalin (213) und bei der Reaction von Chlorsulfonsäure auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung (214). Es hängt dabei wesentlich von der angewendeten Temperatur ab, ob mehr von der α- oder von der β-Verbindung gebildet wird (212). Bei 100° entstehen ca. 80% α-Naphtalinsulfosäure und 20% β-Naphtalinsulfosäure; bei 160—170° werden ca. 75% β- und 25% α-Säure gebildet. Ausserdem geht letztere durch Erhitzen mit Schwefelsäure in die beständigere β-Naphtalinsulfosäure über. Die Salze der β-Säure sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der isomeren Verbindung.

α-Naphtalinsulfosäure, $C_{10}H_7SO_3H$, deren Bildungsweisen bereits angeben, wird gewonnen durch 8—10 stündiges Erhitzen von 4 Thln. Naphtalin mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure auf 100° und Eingiessen des Reactionsproduktes in die 10—12 fache Menge heissen Wassers. Etwa die Hälfte des Naphtalins entgeht dabei der Reaction und wird nach dem Erkalten durch Filtriren von der wässrigen Lösung getrennt. Letztere wird mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die vom Bleisulfat befreite Lösung eingedampft, wobei sich zuerst das Salz der β-Säure, dann solches der α-Verbindung abscheidet. Letzeres wird gereinigt durch Lösen in 10—12 Thln. Alkohol, in welchem das β-naphtalinsulfosaure Blei unlöslich ist (211). Nach dem Abdestilliren des Alkohols krystallisirt man aus Wasser um.

In der Technik wird die Trennung mit Hülfe der Kalksalze in analoger Weise ausgeführt; jedoch lassen sich die letzteren nicht durch das Aussehen unterscheiden wie die Bleisalze (215).

Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff erhaltene Säure ist krystallinisch, zerfliesslich, von stark saurem Geschmack; Schmp. 85—90°; in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich (216). Erhitzen mit verdünnter Säure oder Wasser allein auf 180° spaltet glatt in Naphtalin uud Schwefelsäure (Unterschied von der β-Säure). Conc. Schwefelsäure führt beim Erhitzen in β-Naphtalinsulfosäure über (211, 212); schmelzendes Kali oder Natron liefert α-Naphtol (217); wässrige Bromlösung giebt Dibromnaphtaline und Monobromnaphtalinsulfosäure (176); durch Nitrirung des Bleisalzes entsteht α-Nitronaphtalinsulfosäure (218); Destillation des Kalisalzes mit Rhodankalium liefert α-Naphtylsulfid (194); Destillation mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz giebt α-Cyannaphtalin, α-Naphtonitril. Durch CrO_3 oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht Phtalsäure (160, 219), durch Reduction Naphtalin und schweflige Säure (150). Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert etwas o-Carboxyphenylglyoxylsäure (651).

$K \cdot C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende Blätter; bei 200° wasserfrei. Bei 11° in 13 Thln. Wasser und in 10·8 Thln. Alkohol (85%) löslich (211). — $Ag \cdot A^*$. Schuppen, bei 20° in etwa 9·7 Thln. Wasser löslich (216). — $Ba.A^*_2 + H_2O$. Blätter, bei 10° in 87 Thln. Wasser und in 350 Thln. Alkohol (85%) löslich (211). — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Blätter, löslich in 16·5 Thln.

Wasser und in 19·5 Thln. Weingeist bei 11°; zuweilen mit $3H_2O$ in milchweissen Körnern (211). — $Pb \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen; bei 10° in Wasser 1:27, in Weingeist 1:11 löslich (211). Durch Kochen mit Bleioxyd entstehen basische Salze (216).

α-Naphtalinsulfosäureäthylester, $C_{10}H_7SO_3 \cdot C_2H_5$. Beim Erhitzen von α-Naphtalinsulfochlorid mit Alkohol. — Dickflüssig, erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch; in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird bei der Destillation zersetzt, durch Kali leicht verseift, ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 150°. Mit PCl_5 entsteht Naphtalinsulfochlorid.

α-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$. Aus α-naphtalinsulfosaurem Kali durch PCl_5. — Rhombische Blättchen; Schmp. 65—66°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol (220, 192); siedet unter Zersetzung; wird durch Wasser langsam zersetzt, durch Kali und Ammoniak leicht (220); durch Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° entsteht α-Chlornaphtalin, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (222), Reduction mit Zink und Schwefelsäure führt zu α-Naphtylsulfhydrat, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu Naphtalin und schwefliger Säure (150), in ätherischer Lösung zu α-Naphtalinsulfinsäure (150, 208). Harnstoff liefert einen Körper $C_{10}H_7 \cdot SO \cdot N_4H_5(CO)_2$ (223). Beim Einleiten von Chlor in seine Schwefelkohlenstofflösung entsteht das

Tetrachlorid, $C_{10}H_7 \cdot Cl_4 \cdot SO_2Cl$ (221). — In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Oel. Mit alkoholischem Kali entsteht Dichlornaphtalinsulfosäure.

α-Naphtalinsulfamid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid durch wässriges Ammoniak. — Mikroskopische Krystalle; Schmp. 150°; löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig (192, 220). Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt α-Phtalsulfonsäure und α-Sulfaminphtalsäure. Kali zerlegt in Ammoniak und α-Naphtalinsulfosäure. — $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NHAg$. Spiessige Säulchen, in Alkohol, Aether, Ammoniak, Eisessig leicht löslich. — Ein äthylirtes Sulfamid $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH(C_2H_5)$ ist dargestellt; zähe Masse (224). — Aus Harnstoff und α-Naphtalinsulfochlorid bildet sich ein Körper $C_{12}H_{12}N_4SO_3 + H_2O$ (223). — Durch Anilin entsteht aus dem α-Naphtalinsulfochlorid ein Anilid $C_{10}H_7 \cdot NSO_2 \cdot NH(C_6H_5)$; Schmp. 112° (224). — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Naphtalinsulfamid entsteht ein Körper $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O$; Prismen, 194—195° schmelzend. In Alkohol schwer, in Aether noch schwerer, in Wasser nicht löslich (225). Kochendes Kali zersetzt in Ammoniak, benzoësaures und α-naphtalinsulfosaures Kali. Bildet eine Reihe von Salzen wie eine Säure (220, 225). PCl_5 liefert ein bei 92—94° schmelzendes Chlorid $C_{10}H_7SO_2 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ (226).

β-Naphtalinsulfosäure. Technisch dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Theile Naphtalin und Schwefelsäure auf 200°. Das in Wasser gegossene und durch Filtriren von unverändertem Naphtalin und Sulfonen befreite Reactionsprodukt wird in der Hitze so lange mit Kalkmilch versetzt, als noch Gyps niederfällt, von letzterem filtrirt und die Lösung mit Soda neutralisirt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Natriumsalz der β-Naphtalinsulfonsäure zuerst ab und wird durch Ausschleudern von der Mutterlauge, welche den grössten Theil des α-Salzes enthält, getrennt (227, 228).

Die durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellte freie Säure bildet blättrige, nicht zerfliessliche Krystalle, welche mit Salzsäure sich ohne Veränderung auf 200° erhitzen lassen. Zerfällt erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung in Naphtalin und Schwefeldioxyd (211). Bromwasser erzeugt eine Bromnaphtalinsulfosäure; Nitrirung des Bleisalzes führt zu mehreren Nitronaphtalinsulfosäuren (230, 231); Schmelzen mit Kali zu β-Naphtol (217). Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert in neutraler oder saurer Lösung Phtalsäure, in alkalischer Lösung etwas o-Carboxyphenylglyoxylsäure (651); Schwefelsäure und CrO_3 eine Naphtochinonsulfosäure (?) (232). Erhitzen mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid giebt Naphtylphenylsulfon (203). Destillation mit gelbem Blutlaugensalz oder Cyankalium erzeugt β-Cyannaphtalin, β-Naphtonitril.

$K \cdot C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser) oder feine Nadeln (aus Alkohol), bei 10° löslich in 15 Thln. Wasser und in 115 Thln. Weingeist (85 $\frac{0}{0}$). — $Ba \cdot A^*_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen, bei 10° 1:290 in Wasser, 1:1950 in Weingeist löslich. — CaA^*_2. Blättchen, bei 10° in Wasser 1:76, in Weingeist 1:437 löslich. — PbA^*_2 (+ wechselnde Mengen Wasser). Schuppen, bei 10° 1:115 in Wasser, 1:305 in Weingeist löslich (211).

β-Naphtalinsulfosäurechlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl$, analog der α-Verbindung dargestellt. — Blättchen, Schmp. 76°. Gegen PCl_5, Dimethylanilin, bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure und mit Natriumamalgam verhält es sich dem Isomeren der α-Reihe analog (233, 206, 192, 208). Durch Einleiten von Chlor in das in Schwefelkohlenstoff gelöste Chlorid entsteht das Tetrachlorid, $C_{10}H_7\cdot Cl_4\cdot SO_2Cl$, glänzende Würfel (aus Chloroform). Schmp. 131° (234). Mit alkoholischem Kali entsteht daraus eine Dichlornaphtalinsulfosäure (234). Starkes Ammoniak liefert aus dem Chlorid das Amid, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH_2$, kleine Blättchen, Schmp. 217° (235), Oxydation wie bei der α-Verbindung. Mit Aethylamin entsteht das Aethylamid, $C_{10}H_7 SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$, Schmp. 82·5°; mit Anilin das Anilid, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, Schmp. 132° (224).

Tetrahydronaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_{11}\cdot SO_3H$, entsteht aus 1 Thl. Naphtalintetrahydrür durch Erwärmen mit 3—4 Thln. conc. Schwefelsäure auf 40° (236, 237). — Krystalle, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wird bei Gegenwart starker Schwefelsäure bei 175° durch Wasserdampf in Schwefelsäure und Naphtalintetrahydrür gespalten, während Naphtalinsulfosäure schon bei 160° gespalten wird (Methode zur Trennung des Naphtalins von seinem Tetrahydrür) (238). —

$Na\cdot C_{10}H_{11}\cdot SO_3 + H_2O$. Tafeln, in Wasser löslich. — $BaA^*_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (oder $2H_2O$), leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Naphtalindisulfonsäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

Durch 4 stündiges Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure auf 160° entstehen zwei isomere Naphtalindisulfosäuren (2.-2'[α-] und 2.-3' [β-] Disulfosäure) in etwa gleicher Menge (239—241); daneben in geringer Menge eine dritte Disulfosäure (Schmp. des Chlorids = 125°) (242). Bei höherer Temperatur und längerem Erhitzen, z. B. 24 Stunden auf 180°, bildet sich fast nur 2-3'-Säure, indem unter diesen Umständen die 2-2'-Säure in die 2-3'-Säure übergeht.

Die drei bei der Sulfurirung in höherer Temperatur sich bildenden Naphtalindisulfosäuren lassen sich durch Ueberführung in ihre Kalksalze von einander und von der Schwefelsäure trennen. Das Salz der 2-3'-Säure ist am schwersten löslich und wird nur schwierig von Wasser wieder aufgenommen, wenn es einmal durch Eindampfen abgeschieden war. Das Kalksalz der 2-2'-Säure ist von mittlerer Löslichkeit, das der dritten Disulfosäure ist am leichtesten löslich und sammelt sich daher in den letzten Mutterlaugen an. Zur weiteren Reinigung kann man durch kohlensaures Kali die Kalisalze darstellen und aus diesen durch Chlorphosphor die Chloride der Sulfosäuren, welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Benzol trennen lassen, in welchem das Chlorid der 2-2'-Säure leicht (1:7,5 bei 14°), das der 2-3'-Säure sehr schwer (1:220,7) löslich ist (239). Durch Erhitzen der Chloride mit Wasser auf 150° werden die Säuren regenerirt, höheres Erhitzen auf 200° spaltet in Naphtalin und Schwefelsäure.

2-2'-Naphtalindisulfosäure ([α-] Säure). Bildet sich aus Naphtalin und Schwefelsäure (s. oben) (243). — Sehr zerfliessliche, lange Nadeln; in kalter conc. Salzsäure wenig löslich. Schmelzendes Kali liefert Dioxynaphtalin; Destillation mit Cyankalium führt zu 2-2'-Dicyannaphtalin. Anhaltendes Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 180° führt in 2-3'-Disulfosäure ([β-] Säure) über. PBr_5 giebt 2-2'-Dibromnaphtalin.

$K_2\cdot C_{10}H_6(SO_3)_2\cdot + 2H_2O$. Nadeln, im wasserfreien Zustande 1:1,4 in Wasser von 18° löslich. — $Na_2\cdot A^{*}\cdot + 6H_2O$. Wasserfrei 1:2,2 löslich. — $Ba\cdot A^* + 2H_2O$. Wasserfrei 1:82,2 löslich. — $Ca\cdot A^{*}\cdot + 6H_2O$. Wasserfrei 1:6,2 löslich. — $Pb.A^* + 2H_2O$, leicht löslich (239)

Durch PCl_5 entsteht aus dem Kalisalze beim Erhitzen auf 140° das

2-2'-Naphtalindisulfosäurechlorid, $C_{10}H_6\cdot(SO_2Cl)_2$. — Prismen; Schmp. 157 bis 158° (239). In Benzol bei 14° 1:7.5 löslich, mässig in Aether, sehr leicht in Eisessig. Mit Ammoniak entsteht das Amid $C_{10}H_6(SO_2\cdot NH_2)_2$. — Silberglänzende Nadeln; Schmp. 242 bis 243°. In heissem Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich (239).

2-3'-Naphtalindisulfosäure ([β-] Säure). Bildungsweise aus Naphtalin und Schwefelsäure s. oben. — Glänzende Blättchen, an der Luft langsam zer-

fliessend. Schmelzendes Kali giebt [β-] Naphtolsulfonsäure und dann [β-[Dioxynaphtalin. Verhält sich sonst gegen Reagentien analog der 2-2'-Säure.

$K_2 \cdot C_{10}H_6 (SO_3)_2$. Nadeln, bei 18° löslich in 19·2 Thln. Wasser. — $Na_2 \cdot A^* + H_2O$, wasserfrei 1:8,4 in Wasser löslich. — $Ba \cdot A^* + H_2O$ und $Ca \cdot A^*$ lösen sich, einmal ausgeschieden, nur langsam wieder auf. $Pb \cdot A + H_2O$. Krusten.

Das Chlorid $C_{10}H_6 \cdot (SO_2 \cdot Cl)_2$ bildet kleine Nadeln; Schmp. 226°. In Benzol 1:220.7 löslich (bei 14°), in Aether fast nicht, in siedendem Eisessig mässig. Ammoniak bildet daraus das Amid $C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Amylalkohol); schmilzt nicht bei 305°. In heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol fast nicht löslich (239).

1-4'-Naphtalindisulfosäure entsteht durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Naphtalin oder auf α-Naphtalinsulfosäure (242). Das Chlorid dieser Säure bildet kleine Prismen (aus Benzol), Schmp. 183°, und giebt mit PCl_5 das 1-4'-Dichlornaphtalin (242).

Die bei der Sulfurirung des Naphtalins in geringer Menge neben 2-2'- und 2-3 -entstehende

Naphtalindisulfonsäure bildet sich auch aus β-naphtalinsulfosaurem Salz und Chlorsulfonsäure (242). Das Kalksalz ist sehr leicht löslich; Schmelzen mit Kali liefert ein bei 158° schmelzendes Dioxynaphtalin. Das Chlorid schmilzt bei 125°. PCl_5 erzeugt daraus ein bei 59° schmelzendes Dichlornaphtalin.

Naphtalinhexahydrürdisulfonsäure, $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. Durch Einwirkung von 40 Grm. Hexahydronaphtalin auf ein Gemenge von 200 Grm. rauchende Schwefelsäure und 200 Grm. Schwefelsäureanhydrid erhalten. Durch Krystallisation des Kalisalzes aus Alkohol erhält man zwei Isomere, die [α-] Säure, deren Kalisalz wasserfrei und in Alkohol löslich ist und die [β-] Säure, deren Kalisalz $1\frac{1}{2}H_2O$ enthält und in Alkohol unlöslich ist (68).

Naphtalintrisulfonsäure wird erhalten durch Behandlung von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure bei 80—180°, je nach dem Anhydridgehalt der Säure. Reinigung durch fractionirte Krystallisation des Natronsalzes aus Wasser oder durch Ausziehen desselben mit Alkohol. — Schmelzen mit $\frac{1}{2}$ Thl. Natron und ebensoviel Wasser bei 170—180° liefert ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren (327).

Naphtalintetrasulfonsäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_4 + 4H_2O$. Bildet sich durch Erhitzen von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf 260° (244). Zur Reinigung wird die Lösung des Bariumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei das Salz einer isomeren Säure in der Mutterlauge bleibt (245). — Die aus dem abgeschiedenen Bariumsalze dargestellte Säure bildet Prismen, die bei höherer Temperatur ihr Wasser abgeben und sich oberhalb 170° zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

$K_4 \cdot C_{10}H_4(SO_3)_4 + 2H_2O$ Nadeln. — $Na_4A^* + 10H_2O$ Vierseitige Prismen. — $Ag_4 \cdot A^* + 2\frac{1}{2}H_2O$, feine Nadeln. — $Ba_2 \cdot A^*$ Prismen. — $Pb_2A^* + 6H_2O$, krystallinisch, in Wasser leicht löslich. — $Cu_2A^* + 12H_2O$. Blaue Prismen, leicht löslich in warmem Wasser (245).

Halogensubstituirte Sulfonsäuren.

1-4-Chlornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6Cl.SO_3H$. Entsteht aus α-Chlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure bei 140° (246, 247), sowie aus 1-4-Naphtylaminsulfosäure (Naphtionsäure) durch salpetrige Säure und Salzsäure (247). — Butterartige Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$K \cdot C_{10}H_6Cl \cdot SO_3$, schwer löslich in Wasser. — $Ba.A^*_2$ Tafeln, schwer löslich in Wasser. Aethylester; $C_{10}H_6ClSO_3 \cdot C_2H_5$, dünne Tafeln, Schmp. 104°. Das Chlorid $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot SO_2Cl$, Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 95°, bildet mit PCl_5 1-4-Dichlornaphtalin (247). Das Amid schmilzt bei 187°.

1-4'-Chlornaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot SO_3H + 2H_2O$, ensteht aus 1-4'-Nitronaphtalinsulfonsäure durch Reduction und darauf folgenden Austausch von NH_2 gegen Cl. — (248). PCl_5 liefert 1-4'-Dichlornaphtalin.

$K \cdot C_{10}H_6ClSO_3$. Silberglänzende Nadeln. — Na. A*. Dünne Schuppen. — Ag. A*. Dünne, wasserfreie Täfelchen. —Ba A*$_2$ + H_2O (bei 100°). Undeutlich krystallinisch.

Aethylester, $C_{10}H_6ClSO_3 \cdot C_2H_5$, Prismen (aus Chloroform); Schmp. 46°.

Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$. Krystalle; Schmp. 95°.

Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$. Silberglänzende Schuppen; Schmp. 226° (248).

1-3'-Chlornaphtalinsulfosäure, durch Reduction von [β-]Nitronaphtalinsulfonsäure (230) und Einwirkung von salpetriger Säure und Kupferchlorür (248). — Leicht löslich, farblose Tafeln oder honiggelbe Masse.

$K \cdot C_{10}H_6ClSO_3$. Glänzende Tafeln. — Ba. A*$_2$ + H_2O. Krystallinisches Pulver.

Aethylester, Schmp. 111°. — Chlorid, Schuppen, Schmp. 114—115°. — Amid, Blättchen, Schmp. 216°.

2-4-(?)Chlornaphtalinsulfonsäure, aus β-Chlornaphtalin und Schwefelsäure, neben der 2-3'-Säure (249). — PCl_5 liefert Dichlornaphtalin, Schmp. 61°

2-3'-Chlornaphtalinsulfosäure, neben 2-4-Säure aus β-Chlornaphtalin und Schwefelsäure (250). Ferner aus β-Naphtylaminsulfosäure durch N_2O_3 und Cu_2Cl_2. — Giebt mit PCl_5 das 2-3'-Dichlornaphtalin.

Das Chlorid schmilzt bei 108.5—109.5°; das Amid bei 183—184° (251).

Eine 3-1 oder 2'-1-Chlornaphtalinsulfonsäure entsteht aus der entsprechenden Amidonaphtalinsulfonsäure durch Diazotirung (1123).

Chlorid, $C_{10}H_6 . Cl . SO_2Cl$. Breitgedrückte Nadeln (aus Chloroform); Schmp. 129° — Bromid. Nädelchen (aus Chloroform); Schmp. 139° — Amid. Nadeln (aus verd. Alkohol); Schmp. 235°.

[γ-] Chlornaphtalinsulfonsäure (1-3- oder 1-2'-) entsteht durch Erwärmen von [γ-] Diazonaphtalinsulfonsäure mit Chlorwasserstoffsäure (1135).

$K \cdot C_{10}H_6ClSO_4$. Dünne, glänzende Schuppen. — Ag Salz. Kleine Nadeln, ziemlich löslich. Ba. A*$_2$ + $3H_2O$. Sehr schwer löslich.

Aethylester, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$. Nadeln; Schmp. 76° oder 79°.

Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$. Krystalle; Schmp. 106°.

Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$. Trianguläre Schuppen; Schmp. 168°.

Bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Monochlornaphtalin entsteht neben 1-4-Derivat eine geringe Menge einer Chlornaphtalinsulfonsäure, deren Chlorid bei 127° schmilzt.

Dichlornaphtalinsulfonsäuren, $C_{10}H_5Cl_2 . SO_3H$.

Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure entsteht beim Kochen des Tetrachlorids des α-Naphtalinsulfochlorids mit alkoholischem Kali (252).

Lange glänzende Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich löslich.

$K \cdot C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 + 2H_2O$. Seidenglänzende Nadeln; bei 100° getrocknet löst es sich 1:115 in Wasser von 15°. — Na. A* + $2H_2O$. Platte Säulen. — Ag. A* + $2H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. — Ba. A*$_2$, Ca A*$_2$ + $4H_2O$ und das Bleisalz sind in Wasser sehr schwer löslich.

Das Chlorid, $C_{10}H_5Cl_2 . SO_2Cl$, bildet grosse, glänzende Säulen (aus Benzol), Schmp. 145°. Giebt mit PCl_5 [γ-] Trichlornaphtalin. — Das Amid, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, bildet platte, federähnliche Krystalle (aus Alkohol). Schmp. gegen 250° unter Schwärzung.

Dichlornaphtalin-β-Sulfonsäure bildet sich durch Zerlegung des Tetrachloradditionsproduktes der β-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (253). — Scheidet sich beim Abkühlen warmer concentrirter Lösungen gallertartig ab. In kaltem Wasser wenig, in warmem sehr leicht löslich.

$K \cdot C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 + 5H_2O$. Feine, eine Gallerte bildende Nadeln. — Ag. A* + H_2O. Krystallinisch, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba. A*$_2$ + $4H_2O$. Feine Nädelchen, sehr schwer löslich. — Ca · A*$_2$ + $2H_2O$. Nadeln, schwer löslich. — Zn A*$_2$ + $13H_2O$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. — Pb · A*$_2$ + $4H_2O$. Nadeln, sehr schwer löslich. — Mn · A*$_2$ + $7H_2O$ Blätter, sehr schwer löslich.

Das Chlorid bildet feine Nädelchen (aus Benzol); Schmp. 133°; in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich. PCl_5 liefert [ζ-] Trichlornaphtalin. — Das Amid schmilzt bei circa 245° unter Schwärzung. Seidenglänzende, zu Kugeln vereinigte Nadeln. In Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich (253).

Durch Behandlung von einem, wohl nicht einheitlichen, Dichlornaphtalin mit Schwefelsäure stellte ZININ eine Dichlornaphtalinsulfonsäure dar (246). LAURENT erhielt mittelst rauchender Schwefelsäure aus einem Trichlornaphtalin eine Trichlornapthalinsulfonsäure, deren Kalium- und Bariumsalz gallertartige Massen waren, ebenso aus einem Tetrachlornaphtalin eine Tetrachlornaphtalinsulfonsäure. Kaliumsalz krystallinische Flocken.

1-4-Bromnaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6Br·SO_3H$. Entsteht aus α-Bromnaphtalin durch Lösen in rauchender Schwefelsäure (254, 229, 150, 170) oder durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG). Reinigung durch Krystallisation des Kalisalzes aus Alkohol. — Breite Nadeln; Schmp. 138—139°. In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich. Durch Destillation des Kalisalzes mit Cyankalium entsteht Dicyannaphtalin (Schmp. 204°). PBr_5 liefert 1-4-Dibromnaphtalin. (In einem Falle wurde [ε] Dibromnaphtalin erhalten; es entstehen also bei Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Bromnaphtalin vielleicht zwei Sulfonsäuren) (170). Reduction mit Natriumamalgam führt zu Naphtalin, Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Phtalsäure. Schmelzendes Kali giebt kein Bromnaphtol (168).

$Ba·(C_{10}H_6·Br.SO_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — $CaA^*_2 + 3H_2O$, dem Ba-Salze ähnlich. — $Pb·A^*_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem und Alkohol leichter löslich (150). — Das Chlorid $C_{10}H_6Br·SO_2Cl$ bildet Prismen (aus Benzol); Schmp. 86—87° (170); — Bromid, rhombische Tafeln, Schmp. 114·5°. — Das Amid bildet (aus Wasser) kleine Blättchen, Schmp. 195°. In heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. — Bei Einwirkung von PCl_5 auf 1-4bromnaphtalinsulfonsaures Natron entsteht neben Bromnaphtalinsulfonsäurechlorid das isomere Chlornaphtalinsulfonsäurebromid, Schmp. 115—116° (208).

1-4'-Bromnaphtalinsulfonsäure entsteht aus α-Naphtalinsulfosäure und Brom in wässriger Lösung (229, 170). Ferner aus 1-4'-Diazonaphtalinsulfonsäure durch Bromwasserstoff (326). — Syrup, krystallinisch erstarrend; Schmp. 104°. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich. — $K·C_{10}H_6·Br.SO_3$. Sternförmig gruppierte Spiesse. Destillation mit Cyankalium giebt Dicyannaphtalin, Schmp. 236° (229). PBr_5 liefert 1-4'-Dibromnaphtalin.

Der Aethylester bildet Krystalle vom Schmp. 51°.

Das Chlorid schmilzt bei 90°; Prismen (aus Benzol und Aether). — Amid, Nadeln, Schmp. 232—233° (326).

Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfosäure entsteht eine bei 52° schmelzende

Brom-β-Naphtalinsulfosäure. In Aether löslich (im Gegensatz zu 1-4 und 1-4'-Säure). — Das Kalisalz, kleine Täfelchen, liefert mit Cyankalium ein Dicyannaphtalin vom Schmp. 170° (229). — Beim Sulfuriren von α-Bromnaphtalin entsteht neben dem 1-4-Derivat eine kleine Menge einer isomeren Bromnaphtalinsulfosäure, deren Chlorid bei 151° schmilzt.

Dibrom-β-Naptalinsulfonsäure, $C_{10}H_5Br_2.SO_3H$, entsteht als Hauptprodukt beim Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (170). — Krystallinisch. PBr_5 liefert [γ-] Tribromnaphtalin. — Chlorid, $C_{10}H_5Br_2·SO_2Cl$, Nadeln, Schmp. 108—109°; —Amid, Krusten, Schmp. 237—238°.

Durch Sulfurirung eines, wohl nicht einheitlichen, Dibromnaphtalins stellte LAURENT eine Dibromnaphtalinsulfonsäure dar (254).

3. Nitroso- und Nitroderivate.

α-Nitrosonaphtalin, $C_{10}H_7·NO$. Bildet sich bei Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilbernaphtyl in Schwefelkohlenstofflösung. Selbst durch ein

complicirtes Reinigungsverfahren nur schwierig von quecksilberhaltigen Nebenprodukten zu trennen (281). — Gelbe, körnige Krystalle (aus Aceton). Schmp. 89° (282). Bei 134° zersetzt, mit Wasserdampf flüchtig. Geruch dem des Nitrosobenzols sehr ähnlich. Verbindet sich mit Anilin zu einem rothen Körper. Mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine blaue Färbung. — Ein Isomeres ist von CANZONERI beschrieben; Schmp. 64—65° (283).

1·4-Dinitrosonaphtalin, $C_{10}H_6(NO)_2$. Entsteht durch Oxydation von 1·4-Naphtochinondioxim in Sodalösung mit rothem Blutlaugensalz (973). — Hellgelbes, beim Trocknen sich etwas röthlich färbendes Pulver. Im Capillarröhrchen bei 120° verpuffend, zuweilen schon beim Trocknen auf dem Wasserbade. Nicht flüchtig; in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.

1·2-Dinitrosonaphtalin. Entsteht durch Oxydation von 1·2-Naphtochinondioxim, $C_{10}H_6(NOH)_2$, in alkalischer Lösung mit rothem Blutlaugensalz oder Silberoxyd, oder mit Salpetersäure in Eisessiglösung (255); ferner durch Einwirkung von Brom (256). — Lange Nadeln (aus Alkohol), mit Wasserdampf flüchtig; in heissem Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich. Schmp. 126—127°. Wird durch $SnCl_2$ oder Natrium und Alkohol nicht reducirt. Scheint weder mit essigsaurem Anilin noch mit Phenol und Schwefelsäure zu reagiren.

α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, von LAURENT 1835 entdeckt (257) und von ihm Nitronaphtalase genannt. Bildet sich fast als einziges Mononitroprodukt bei Einwirkung von Salpetersäure oder Untersalpetersäure auf Naphtalin (257—259, 266, 267, 284), durch Diazotirung von 1·4-Nitronaphtylamin (Schmp. 191°) und Behandlung mit absolutem Alkohol (260) und durch die gleiche Reaction aus 1·4'-Nitronaphtylamin (Schmp. 118—119°) (258, 261). Ferner durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf α-Naphtoësäure (1175).

Zur Darstellung bringt man 10 Thle. Naphtalin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und 10 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) in Apparaten zusammen, wie sie für Nitrobenzoldarstellung gebraucht werden. Nach dem Ablassen der unteren Säureschicht lässt man das Produkt noch im flüssigen Zustande unter Umrühren in kaltes Wasser fliessen, wobei es erstarrt. Es wird dann mit Wasser und etwas Alkali zur Entfernung der Säuren gewaschen (262). Ueber andere Darstellungsmetoden s. (258, 263, 264, 265). — Zur weiteren Reinigung des rohen Nitronaphtalins wird es nach dem Trocknen mit wenig kaltem Alkohol zusammengerieben und in möglichst wenig kaltem Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierbei bleibt Dinitronaphtalin zurück. Das aus dem Filtrat nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs gewonnene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Nitrirung in Eisessiglösung führt nach einmaligem Umkrystallisiren zu einem einheitlichen Produkte (259).

Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 58,5° (258), Siedep. 304° (268); spec. Gew. = 1·331 bei 4° (269), im flüssigen Zustande bei $t°$ = 1·2226 — 0·0019 (t—61·5°) (270). Molekularbrechungsvermögen s. (33, 132). 100 Thle. Alkohol (87.5%) lösen bei 15° 2.81 Thle. (258); in warmem Alkohol und Aether ist es leicht löslich; in kaltem Schwefelkohlenstoff im Gegensatz zu den höher nitrirten Derivaten leicht löslich. — Chlor wird von geschmolzenem Nitronaphtalin ohne Salzsäureentwicklung absorbirt. Beim weiteren Erhitzen wird dann unter Entbindung von Salzsäure und Stickoxyden ein Gemenge von Chlor- und Chlornitroderivaten des Naphtalins gebildet. — Brom liefert Bromnitronaphtalin (Schmp. 122.5°), Dibromnitronaphtalin (Schmp. 96·5—98°) und, beim Erwärmen des Produktes mit Alkohol ohne vorherige Entfernung des Bromwasserstoffs, zwei isomere Nitronaphtalintetrabromide, $C_{10}H_7.NO_2.Br_4$ (272). — Jod reagirt nicht. — Brom-

wasserstoff liefert beim Erhitzen auf 195° Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, Stickoxyd und Brom (273). — PCl_5 führt in α-Chlornaphtalin über, P_2S_5 reagirt beim Erwärmen heftig (268). Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht Dinitronaphtalin; conc. Schwefelsäure wirkt in der Wärme sulfurirend. Oxydation mit CrO_3 in Eisessig führt zu v-Nitrophtalsäure und o-Nitrophtalid. 10 bis 12-stündiges Erhitzen mit Kalikalk auf 150° in einem Luftstrome liefert etwas Nitro-α-Naphtol (274, 275). Detillation mit Zinkstaub, ungelöschtem Kalk oder Bleioxyd giebt α-β-Naphtazin (LAURENT's Naphtase) (276—278, 522, 523). Natriumamalgam wirkt in alkoholischer Lösung unter Bildung von Azoxynaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2O$ (280). Stärkere Reductionsmittel z. B. Zinn und Salzsäure reduciren das α-Nitronaphtalin zu α-Naphtylamin (265).

Beim Erwärmen des Reactionsproductes von Brom auf α-Nitronaphtalin mit Alkohol ohne vorherige Entfernung des Bromwasserstoffs bleiben zwei Nitronaphtalintetrabromide zurück, das [α-] und das [γ-] Derivat, von denen ersteres in kaltem Alkohol leichter löslich ist. Das [α-] Tetrabromid bildet Nadeln vom Schmp. 130.5—131°; wird durch längeres Kochen grössten Theils in die [γ-] Modification übergeführt. Erhitzen auf 135—137° zersetzt es zum Theil in Bromnitronaphtalin, Brom und Bromwasserstoff, theils liefert es [β-] Tetrabromid, kurze Prismen, in kaltem Alkohol wenig löslich; Schmp. 142—143.5°.

Das [γ-] Tetrabromid, welches beim Bromiren des α-Nitronaphtalins und Kochen mit Alkohol entsteht, bildet kurze Prismen und schmilzt bei 172—173°, wobei es glatt das bei 122.5° schmelzende Bromnitronaphtalin liefert.

β-Nitronaphtalin entsteht sehr wahrscheinlich in geringen Mengen bei der directen Nitrirung des Naphtalins bei Gegenwart von Schwefelsäure, da das technische α-Naphtylamin β-Derivat enthält (284), ferner bei der Diazotirung von Orthonitro-α-Naphtylamin (Schmp. 144°) mittelst Aethylnitrit und Alkohol (285, 286) und aus β-Naphtylamin durch Umwandlung in Diazonaphtalinnitrit und Behandlung mit Kupferoxydul (287). — Kleine, gelbe Nadeln; Schmp. 79°. Mit Wasserdampf flüchtig, nach Zimmt riechend. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform. Zink und Eisessig (weniger glatt Zinnchlorür und Salzsäure) reduciren zu β-Naphtylamin (285).

Dinitronaphtaline, $C_{10}H_6(NO_2)_2$.

Bei der direkten Nitrirung des Naphtalins, sowie bei Einwirkung von Untersalpetersäure (267), entstehen zwei isomere Dinitroprodukte (229), zu deren Dartellung man 100 Grm. Naphtalin mit 310 Ccm. roher Salpetersäure einen Tag stehen lässt, dann 160 Ccm. Schwefelsäure zufügt und einen Tag auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Entfernung von Mononitronaphtalin mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Darauf wird der Rückstand mit etwas kaltem Aceton gewaschen und schliesslich so lange mit Aceton ausgekocht und jedesmal heiss filtrirt, bis der Schmelzpunkt auf 210—212° gestiegen ist. Statt des Acetons kann auch Chloroform, Benzol oder Eisessig angewendet werden (229, 232, 258, 265, 278, 289, 290, 291). Die Acetonlösungen enthalten die [β-] Verbindung, während aus dem Rückstande die [α-] Verbindung, das

1-4'-Dinitronaphtalin durch Umkrystallisiren aus kochendem Xylol rein erhalten wird (232). — Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 216° (289). In heisser Essigsäure, Benzol und Terpentinöl löslich, schwer in kochendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und kalter roher Salpetersäure. In ganz kleinen Mengen sublimirbar; bei einigen Grammen tritt heftige Zersetzung ein. — PCl_5 liefert 1-4'- Dichlornaphtalin (292); PBr_5 wirkt analog (170). — Längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure liefert [α-] Trinitronaphtalin, [α-] Tetranitronaphtalin und Nitrophtalsäure, Schmp. 212° (289); Salpeterschwefelsäure ohne Erwärmung erzeugt [γ-] Trinitronaphtalin; Erhitzten mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) auf 150° oxydirt zu Nitrophtalsäure, m- Dinitrobenzoësäure und Pikrin-

säure (232). — Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (293), besonders bei Gegenwart von Zink (294, 295) führt zu Dioxy- und Trioxynaphtochinon. — Reduction mit Schwefelammonium giebt zuerst Nitronaphtylamin (Schmp. 118—119°), dann Naphtylendiamin (258).

1-1'-Dinitronaphtalin ([β-]Derivat) wird aus den bei der Nitrirung des Naphtalins erhaltenen Acetonlösungen (s. oben) durch mehrfache Krystallisationen aus Chloroform, Eisessig oder Benzol rein erhalten. Ferner bildet es sich aus α-Nitronaphtalin und NO_2 in der Wärme (267) und aus 1-1'-Nitronaphtoësäure (Schmp. 215°) durch Salpetersäure (296). — Rhombische Tafeln; (Schmp. 170°). In kaltem Benzol, heissem Schwefelkohlenstoff und Aether sehr wenig, in heissem Alkohol, Chloroform Eisessig und Benzol leicht löslich. — PCl_5 giebt wenig 1-1'Dichlornaphtalin (292), hauptsächlich [δ-] Trichlornaphtalin (297). — Längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure liefert [β-] Trinitronaphtalin und Tetranitronaphtalin. Salpeterschwefelsäure in der Kälte allein das erstere (289, 258). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·15) entstehen bei 150° Dinitrophtalsäure, Nitrophtalsäure, m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (232). — Zinn und Salzsäure sowie auch Schwefelammonium reduciren es nur schwierig (258), Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser leicht zu Naphtylendiamin (298).

Beim Kochen von Dinitronaphtalin (vielleicht einem Gemisch beider) mit Cyankalilösung entsteht die Naphtocyaminsäure, $C_{28}H_{18}N_8O_9$, deren Kalisalz sich nach längerem Stehen aus der blaugrünen Lösung ausscheidet und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit kohlensaurem Kali gereinigt werden kann (299). Die durch Säuren gefällte, freie Naphtocyaminsäure bildet nach dem Trocknen eine schwarze, glänzende Masse. In Aether nicht, in Wasser wenig, in Alkohol (mit hellbräunlicher Farbe) und in Fuselöl (mit dunkelrothbrauner Farbe) leicht löslich. Geringe Mengen Base ändern die Farbe in grün bis blau. Die Salze verpuffen beim Erhitzen und liefern beim Kochen mit Kali Ammoniak.

$K.C_{28}H_{17}N_8O_9 + H_2O$. Dunkelblau, kupferglänzend. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. — $Ag.A^*$. Bronzeglänzend, fast unlöslich. — $Ba.A^*_2$. Dunkelblau, kupferglänzend.

1-3-Dinitronaphtalin ([γ-] genannt). Entsteht aus Dinitro-α-Naphtylamin (Schmp. 235°) durch Eliminirung der Amidogruppe mittels N_2O_3 und Alkohol (288). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 144°; sublimirt leicht.

[δ-] Dinitronaphtalin bildet sich analog aus Dinitro-β-Naphtylamin mittelst salpetriger Säure und Alkohol (300). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 161·5°.

[α-] Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Dargestellt durch achtstündiges Kochen von 15 Grm. 1-4'-Dinitronaphtalin mit 200—250 Grm. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·44), fällen mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus 20 Grm. Eisessig, dann aus 100—120 Grm. Alkohol (258, 289). — Sägeförmig geordnete, monokline Blätter; Schmp. 122°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform. Detonirt bei stärkerem Erhitzen.

[β-] Trinitronaphtalin entsteht aus Trinitro-α-Naphtylamin oder Trinitro-β-Naphtylamin mit Aethylnitrit (301) und aus Mononitro-α-Naphtoësäure (Schmp. 215°) durch Salpeterschwefelsäure (302, 1175). Dargestellt durch kurzes gelindes Sieden von 1 Thl. 1-1'-Dinitronaphtalin mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. conc. Schwefelsäure, Eingiessen der Lösung in Schnee und Umkrystallisiren des ausgewaschenen Niederschlags aus heisser, roher Salpetersäure (258) oder aus Eisessig (303). — Monokline Krystalle; Schmp. 213°. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform sehr wenig löslich. Explodirt bei starkem Erhitzen.

[γ-] Trinitronaphtalin. Entsteht durch kurzes Kochen von 1-4'-Dinitronaphtalin mit Salpeterschwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Umkrystallisiren

aus Chloroform oder roher Salpetersäure (289, 258). — Glänzende, hellgelbe Nadeln; Schmp. 147° (258). Bei 18·5° löslich in Benzol 1:95,06; in Chloroform 1:156·6; in Aether 1:260·3; in Alkohol (90%) 1:894·1; in Schwefelkohlenstoff 1:4017; in Ligroin (Siedep. 100°) 1:20193.

Aus den Mutterlaugen des rohen Dinitronaphtalins ist ein [δ-] Trinitronaphtalin, Schmp. 101—103° isolirt worden, welches vielleicht nicht einheitlich ist (258).

[α-] Tetranitronaphtalin, $C_{10}H_4(NO_2)_4$. Bildet sich aus 1-4' Dinitronaphtalin durch Kochen mit rauchender Salpetersäure (289); dargestellt durch mehrstündiges Kochen von 1-4'-Dinitronaphtalin mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Krystallisation des Niederschlags aus Eisessig (258). — Hellgelbe, rhombische Krystalle (aus Chloroform); Schmp. 259°. Sehr schwer löslich. Detonirt heftig beim Erhitzen.

[β-] Tetranitronaphtalin entsteht aus [β-] Trinitronaphtalin durch viertägiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 100° im geschlossenen Rohr. Abscheidung durch Wasser, Krystallisation aus Alkohol (304). — Lange, dünne, asbestartige Nadeln; Schmp. 200°. Detonirt bei raschem Erhitzen.

Halogen-Nitroderivate.

1-4-Chlornitronaphtalin, $C_{10}H_6Cl \cdot NO_2$, aus α-Chlornaphtalin und Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) in der Kälte (305, 75). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 85°. PCl_5 giebt 1-4-Dichlornaphtalin (297). Reduction giebt Chlornaphtylamin (306) und schliesslich α-Naphtylamin (307).

1-4'-Chlornitronaphtalin, aus 1-4'-Nitronaphtalinsulfonsäure von ARMSTRONG und WILLIAMSON durch Kaliumbichromat und Salzsäure erhalten (308).

1-4-1'-Dichlornitronaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot NO_2$, aus 1-4-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,45), Fällen mit Wasser und vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol (309). — Schmp. 92°. PCl_5 giebt 1-4-1'-Trichlornaphtalin. Zinn und Salzsäure geben Dichlornaphtylamin (Schmp. 104°).

1-4'-1'-Dichlornitronaphtalin aus 1-4'-Dichlornaphtalin durch Salpetersäure (307, 310). — Schwefelgelbe Prismen, Schmp. 142°. PCl_5 giebt 1-4-1'-Trichlornaphtalin. Reduction führt zu Chlornaphtylamin (Schmp. 93—94°).

Aus 1-3'-Dichlornaphtalin und Salpetersäure entsteht ein bei 119° schmelzendes [η-] Dichlornitronaphtalin (311). PCl_5 giebt [ε-] Trichlornaphtalin. — Bei längerem Stehen von 2-2'-Dichlornaphtalin mit conc. Salpetersäure entstehen zwei isomere Dichlornitronaphtaline, ein bei 141.5—142° schmelzendes, und ein gegen 95° schmelzendes Derivat (312). Analog entstehen aus 2-3'-Dichlornaphtalin zwei isomere Dichlornitronaphtaline, von denen eins bei 113·5—114°, das andere bei 139—139·5° schmilzt (312).

Tetrachlornitronaphtalin, $C_{10}H_3Cl_4 \cdot NO_2$. Aus [δ-] Tetrachlornaphtalin durch Salpetersäure (124). Schmp. 154—155°. PCl_5 giebt [β-] Pentachlornaphtalin.

1-4-1'-Chlordinitronaphtalin, $C_{10}H_5Cl \cdot (NO_2)_2$. Entsteht aus α-Chlornaphtalin und Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) (75, 305), sowie aus 1-4-Chlornitronaphtalin (Schmp. 85°) durch Salpetersäure (305). — Gelbe Nadeln; Schmp. 106°. PCl_5 liefert 1-4-1'-Trichlornaphtalin.

1-4-4'-Chlordinitronaphtalin. Durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin (305) und von 1-4-4'-Chlornitronaphtoësäure (1175) mit rauchender Salpetersäure. — Blassgelbe Nadeln; Schmp. 180°. Mit PCl_5 entsteht 1-4-1'-Trichlornaphtalin (= 1-4-4'-).

[β-] Dichlordinitronaphtalin, $C_{10}H_4Cl_2 \cdot (NO_2)_2$. Aus 1-4-Dichlornaphtalin durch Salpetersäure in Eisessiglösung (309). — Gelbe Nadeln; Schmp. 158°; In Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich.

[γ-] Dichlordinitronaphtalin, aus 1-4'-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (292, 124). — Hellgelbe, spröde, prismatische Nadeln; Schmp. 246°; sehr schwer löslich. PCl_5 giebt [ε-] Tetrachlornaphtalin.

[δ-] Dichlordinitronaphtalin. Durch Erwärmen von 2-2'-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung (312, 313). Hellgelbe Prismen, an der Luft sich grünlich färbend; Schmp. 245—246°.

[ε-] Dichlordinitronaphtalin, aus 2-3'-Dichlornaphtalin durch Salpetersäure (312, 313). — Feine, blassgelbe Nadeln, am Lichte sich roth färbend; Schmp. 252—253°. PCl_5 giebt [ζ-] Tetrachlornaphtalin; alkoholisches Kali erzeugt Dinitrodioxynaphtalindiaethyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert Dichlornaphthylendiamin, Schmp. 204—205°.

Ein Dichlordinitronaphtalin, Schmp. 155—156° ist aus [α-] Dichlornaphtalin und Salpetersäure erhalten worden (131).

Ein 1-2-Dichlordinitronaphtalin, Schmp. 169·5°, entsteht aus 1-2-Dichlornaphtalin durch Salpeterschwefelsäure (1121).

Ein Trichlordinitrodinaphtalin, $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$, Schmp. 104—106°, soll beim Eintragen von $C_{20}H_9Cl_7$ in rauchende Salpetersäure entstehen (75)?

[α-] Dichlortrinitronaphtalin, $C_{10}H_3Cl_2\cdot(NO_2)_3$. Aus [α-] Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (309). — Gelbe Prismen; Schmp. 178°

Ein [δ-] Dichlortrinitronaphtalin entsteht aus 2-2'-Dichlornaphtalin und rauchender Salpetersäure (312). — Flache, hellgelbe Nadeln; Schmp. 200—201°.

Ein [ε-] Dichlortrinitronaphtalin bildet sich analog aus 2-3'-Dichlornaphtalin (312). — Flache, hellgelbe Nadeln; Schmp. 198—200°. PCl_5 giebt [η-] Tetrachlornaphtalin (Schmp. 159·5—160·5°); alkoholisches Kali erzeugt Dinitrodioxynaphtalindiaethyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot(OC_2H_5)_2$.

1-3-Bromnitronaphtalin, $C_{10}H_6Br\cdot NO_2$. Aus Bromnitronaphtylamin (Schmp. 200°) durch salpetrige Säure und Alkohol (314). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 131—132°; sublimirbar. Zinn und Salzsäure reduciren zu β-Naphtylamin.

1-4-Bromnitronaphtalin. Aus α-Bromnaphtalin und Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) (170). — Gelbe Nadeln, Schmp. 85°.

2-4-Bromnitronaphtalin. Aus Bromnitro-α-Naphtylamin (Schmp. 197°) (NH_2:Br:NO_2 = 1:2:4) durch Diazotirung (177). — Nadeln; Schmp. 131°. Durch Oxydation Phtalsäure.

Ein viertes Bromnitronaphtalin entsteht durch Destillation von α-Nitronaphtalintetrabromid und aus α-Nitronaphtalin durch Brom (174), besonders bei Gegenwart von Eisenbromid (315). — Gelbe Nadeln; Schmp. 122.5°; Leicht löslich in Benzol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Giebt bei der Oxydation Nitrophtalsäure (Schmp. 218°) und α-Bromphtalsäure (Schmp. 174°).

1-4-1'-Dibromnitronaphtalin, $C_{10}H_5Br_2\cdot NO_2$. Aus 1-4-Dibromnaphtalin (Schmp. 80·5 bis 81°) und Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) in der Kälte (170). — Gelbe Nadeln; Schmp. 116·5°. PBr_5 giebt 1-4-1'-Tribromnaphtalin (Schmp. 85°). —

Durch Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin entsteht ein Dibrom-α-Nitronaphtalin (171). — Gelbe Nadeln; Schmp. 96·5—98°. —

Aus dem 67·5—68° schmelzenden Bibromnaphtalin wird durch Salpetersäure ein bei 100 bis 105° schmelzendes Dibromnitronaphtalin erhalten (162).

1-4-1'-Bromdinitronaphtalin, $C_{10}H_5Br\cdot(NO_2)_2$. Entsteht durch Lösen von α-Bromnaphtalin in 4 Thln. rauchender Salpetersäure unter Abkühlung, neben dem 1-4-4'-Derivat. Trennung durch Krystallisation aus Aceton (316). — Tafeln (aus Benzol); Schmp. 143°.

1-4-4'-Bromdinitronaphtalin, welches sich neben seinem Isomeren aus α-Bromnaphtalin bildet, schmilzt bei 170·5°. Glasglänzende Nadeln. —

Beide Körper werden durch verdünnte Salpetersäure bei 175—180° zu Nitrophtalsäure (Schmp. 218°) oxydirt (316). —

Ferner entsteht ein Bromdinitronaphtalin aus [β-] Dibromnaphtalin durch Salpetersäure (171).

Tribromdinitronaphtalin, $C_{10}H_3\cdot Br_3\cdot(NO_2)_2$. Aus 1-2-4- Tribromnaphtalin und rauchender Salpetersäure. — Gelbe Flocken (317).

1-2-4-4'-2'-Bromtetranitronaphtalin, $C_{10}H_3Br\cdot(NO_2)_4$. Bildet sich aus 1-4-4'-Bromdinitronaphtalin (Schmp. 170.5°) durch Erwärmen mit 8 Thln. rauchender Salpetersäure und ebensoviel conc. Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser, Waschen des Niederschlags mit Eisessig und Krystallisation aus Benzol (316). — Büschelige Nadeln; Schmp. 189—189·5°. Bei 18° in 27 Thln. Benzol löslich. Natronlauge führt schon in der Kälte, kohlensaures Natron beim Erwärmen in Tetranitro-α-Naphtol über (318). Verdünnte Salpetersäure oxydirt beim Erhitzen auf 150° zu Metadinitrophtalsäure (Schmp. 227°).

1-2-4-4'-1'-Bromtetranitronaphtalin. Aus 1-4-1'-Bromdinitronaphtalin (Schmp. 143°) mittelst Salpeterschwefelsäure (316). — Glänzende Nadeln. Schmp. 245°. In kochendem Alkohol, Benzol und Toluol, sowie in kaltem Eisessig fast unlöslich. Wird von kohlensaurem Natron schwieriger angegriffen als die isomere Verbindung, von Ammoniak oder Anilin leicht in Tretranitronaphtylamin, resp. Tetranitronaphtylanilin übergeführt. Salpetersäure oxydirt zu Paradinitrophtalsäure (Schmp. 200°).

1-2-Jodnitronaphtalin, $C_{10}H_6J\cdot NO_2$. Aus 2-1-Nitronaphtylamin (Schmp. 144°) durch salpetrige Säure und Jodwasserstoff (177). — Gelbe Schuppen; Schmp. 108·5°. Reduction giebt β-Naphtylamin.

1-4-Jodnitronaphtalin, aus 1-4-Nitronaphtylamin (Schmp. 191°) durch Diazotirung (177). — Mikroskopische Nadeln; Schmp. 123°

2-1-Jodnitronaphtalin, analog aus 1-2-Nitronaphtylamin (Schmp. 126—127°) (177). — Hellgelbe glänzende Nadeln; Schmp. 88·5°.

Nitrosulfonsäuren.

1-4'-Nitronaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_3H + 4H_2O$. Bildet sich beim Sulfuriren von α-Nitronaphtalin und beim Nitriren von α-naphtalinsulfosaurem Blei (319, 849). Im letzteren Falle entsteht in etwa gleicher Menge die 1-1'-Nitrosäure (849). Blassgelbe, platte Nadeln; Geschmack stark bitter; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig in verdünnter Schwefelsäure und in Aether. Verliert $2H_2O$ im Exsiccator, die beiden übrigen bei 100—110° Reduction mit Schwefelammonium giebt α-Naphtylaminsulfonsäure, mit Natriumamalgam a-Naphtylamin und Schwefelsäure (320). PCl_5 giebt 1-4'-Dichlornaphtalin. —

$K\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_3 + H_2O$. Gelbliche, hexagonale Tafeln; bei 15° in Wasser 1:47 löslich. — $Na\cdot A^* + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Tafeln. — $NH_4\cdot A^* + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — AgA^*. Wenig lösliche Krystalle. — $Ba\cdot A^*_2 + 3H_2O$ und $CaA^*_2 + 2H_2O$. Wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln. $Mg\cdot A^*_2 + 3H_2O$. — $Zn\cdot A^*_2 + 6H_2O$. — $MnA^*_2 + 2H_2O$. — $CuA_2 + 4H_2O$. Grünliche, glänzende Prismen. — Näheres vergl. (319 u. 321). —

Der Aethylester, $C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_2\cdot O.C_2H_5$, aus dem Ag Salz durch Jodaethyl, bildet gelbliche Nadeln; Schmp. 102°.

Chlorid, $C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_2Cl\cdot$ Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmp. 113°.

Amid, $C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Gelbliche, platte Prismen; Schmp. 225°.

1-3'-Nitronaphtalinsulfonsäure (früher [β-] Nitrosulfonsäure genannt) entsteht beim Nitriren von β-naphtalinsulfonsaurem Blei neben isomeren Säuren, von denen sie durch die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes getrennt wird (230). Ferner aus α- und β-Naphtyldimethylamidophenylsulfon mittellst Salpetersäure (206), und beim Sulfuriren von α-Nitronaphtalin (1124). — Gelbe Nadeln, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geschmack bitter. Die Salze sind gelb gefärbt. —

$K\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot SO_3$. Wenig lösliche Tafeln. — $NaA^* + 3H_2O$. Krusten, ziemlich leicht löslich. — $NH_4\cdot A^*$. Tafeln. — $Ag\cdot A^*$. Wenig löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + H_2O$. Bei 22° in 782 Thln. Wasser löslich. — $Ca\cdot A^*_2 + H_2O$. Schuppen, ziemlich löslich. — $Mg\cdot A^*_2 +$

$7H_2O$. — $Zn \cdot A^*_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $MnA_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Wenig lösliche Körner. — $Cu \cdot A^*_2 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. —

Aethylester, flache, gelbliche Nadeln; Schmp. 114°. — Chlorid, glänzende Prismen (aus Benzol); Schmp. 126°. PCl_5 liefert 1-3'-Dichlornaphtalin. — Amid, gelbliche, mikroskopische Nadeln, Schmp. 184° (230, 1124).

[γ-]Nitronaphtalinsulfonsäure, (1-3- oder 1-2'-Derivat) (1135). Entsteht beim Nitriren von β-naphtalinsulfonsaurem Blei und lässt sich zunächst durch Krystallisation der Barytsalze aus Wasser, dann der Chloride aus Benzol, schliesslich aus Eisessig, aus dem Reaktionsgemisch isoliren (1136). — Leicht lösliche gelbe Masse.

$K \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3$. Schwer lösliche Nädelchen. — Na Salz. Feine, ziemlich lösliche Nädelchen. — $Ag \cdot A^*$. Kleine, blassgelbe Nadeln, leicht löslich. — $Ba \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln. — Doppelsalz mit Bleiacetat. $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3 \cdot Pb \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Aethylester, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3C_2H_5$. Blassgelbe, feine Nadeln, in kaltem Alkohol schwer löslich; Schmp. 114·5°.

Chlorid, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_2Cl$. Kleine, blassgelbe Nadeln; Schmp. 139·5°. In Eisessig sehr schwer löslich.

Amid, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$. Feine, lange Nadeln. Schmp. 225°.

Durch Reduction der [γ-] Nitronaphtalinsulfonsäure mit Eisenvitriol entsteht die [γ-] Amidonaphtalinsulfonsäure. Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit PCl_5 Dichlornaphtalin, Schmp. 61°.

[ϑ-] Nitronaphtalinsulfonsäure, (1-2'- oder 1-3-Derivat) (1135), entsteht bei der Nitrirung von β-naphtalinsulfosaurem Blei und wird von den nebenher entstehenden Säuren zunächst durch die Leichtlöslichkeit ihres Bariumsalzes, dann durch Krystallisation der Chloride aus Eisessig oder Schwefelkohlenstoff getrennt (231). Ferner entsteht sie neben 1-4'- und 1-3'-Nitronaphtalinsulfonsäure beim Sulfuriren von α-Nitronaphtalin mit 2 Thln. gewöhnlicher und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure (1124). — Leicht lösliche Krystallnadeln. Schwefelammonium reducirt zu [ϑ-] Amidonaphtalinsulfonsäure. —

Aethylester. Dünne, gelbe Nadeln; Schmp. 106—107°.

Chlorid. Prismen; Schmp. 167°. Mit PCl_5 entsteht daraus ein Dichlornaphtalin, Schmp. 61°.

Amid. Gelblichweisse Nadeln, Schmp. 223°.

$K \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Na Salz. Nadeln. — $Ag \cdot A^*$ ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Ba \cdot A^*_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln, die bei 100° $2\frac{1}{2}$ Mol. aq. und bei 180° noch 1 Mol. aq. verlieren. Ca Salz. Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Dem Ba Salz ähnlich — $Mg \cdot A^*_2 + 9H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich. — $Mn \cdot A^*_2 + 10H_2O$. — $CuA^*_2 + 8H_2O$. Grosse, grüne Prismen. — $Zn \cdot A^*_2 + 10H_2O$ (1124).

Die vierte, bei derselben Reaktion entstehende Nitronaphtalinsulfonsäure hat vielleicht die Constitution 1-1'- (322).

Nitronaphtalin [α-] Disulfonsäure, $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3H)_2$. Aus [α-] Naphtalindisulfonsäurechlorid (2·2'-) durch Lösen in Salpeterschwefelsäure, Trennung der Chloride der entstandenen Mononitro- und Dinitronaphtalinsulfonsäuren durch Krystallisation aus Benzol und Zerlegung des Mononitronaphtalindisulfonsäurechlorids durch Wasser (323, 324, 325). — Nadeln. Schwefelammonium reducirt zu α-Naphtylamin-[α-]Disulfonsäure. —

$K_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot (SO_3)_2 + 3H_2O$. — $Na_2 \cdot A^* + 6H_2O$. — $Ag_2 \cdot A^* + 3H_2O$. — $Ba \cdot A^* + 5H_2O$. — $Ca \cdot A^* + 5H_2O$. — $Pb \cdot A^* + 4H_2O$. — Fast sämmtlich Nadeln. —

Das Chlorid, $C_{10}H_6H_5NO_2\cdot(SO_2Cl)_2$ bildet kleine Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 140 bis 141° (323). Aus Benzol enthält es Krystallbenzol, welches an der Luft abdunstet. PCl_5 giebt [ϑ-] Trichlornaphtalin.

Amid, flache Nadeln, Schmp. 286—287°, entsteht aus Nitronaphtalin-[α-]Disulfochlorid durch Ammoniak. In der Wärme entsteht daneben Nitro-naphtalinsulfaminsulfonsäure als Ammoniaksalz: $NO_2\cdot C_{10}H_5\begin{matrix}\diagup SO_2\cdot NH_2\\ \diagdown SO_3H\cdot NH_3\end{matrix}$.

Nitronaphtalin-[β-]Disulfonsäure entsteht analog aus [β-]Naphtalindisulfonsäurechlorid (2-3'-) durch Salpeterschwefelsäure (323, 325). — In Wasser und Alkohol leicht lösliche Schuppen. Durch Schwefelammonium zu α-Naphtylamin-[β-]Disulfonsäure reducirt.

$K_2\cdot C_{10}H_5\cdot NO_2\cdot(SO_3)_2$. — $Na_2\cdot A^* + 2H_2O$. — $Ag_2A^*\cdot + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba\cdot A^* + 2H_2O$. Täfelchen. — $Ca\cdot A^* + 2H_2O$. Nadeln. — $Pb\cdot A^* + 2H_2O$. Warzen.

Das Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen mit 1 Mol. Benzol. Schmp. 190—192°. PCl_5 giebt [η-] Trichlornaphtalin. — Amid schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich.

Dinitronaphtalin-[α-]Disulfonsäure, $C_{10}H_4\cdot(NO_2)_2\cdot(SO_3H)_2$, entsteht neben α-Nitronaphtalin-[α-]Disulfosäure (s. d.) beim Nitriren von Naphtalin-[α-]Disulfochlorid. — Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. —

$K_2\cdot C_{10}H_4\cdot(NO_2)_2\cdot(SO_3)_2$. Nadeln (aus heisser Lösung). — $Na_2\cdot A^* + H_2O$(?). Nädelchen. — $(NH_4)_2\cdot A^* + 5$(?)H_2O. Feine Nadeln. — $Ag_2A^* + H_2O$. — $BaA^* + 5H_2O$. —

Chlorid, $C_{10}H_4\cdot(NO_2)_2\cdot(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol, aus Xylol mit 1 Mol. Xylol. Schmp. 218·5—219.5° (325). —

Amid, $C_{10}H_4\cdot(NO_2)_2\cdot(SO_2\cdot NH_2)_2$. Nadeln, Schmp. gegen 306°. Neben diesem Amid entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Dinitro-[α-]Disulfonsäurechlorid das Ammoniaksalz der Dinitronaphtalinsulfaminsulfonsäure, $(NO_2)_2\cdot C_{10}H_4\begin{matrix}\diagup SO_2\cdot NH_2\\ \diagdown SO_3H\cdot NH_3\end{matrix}$.

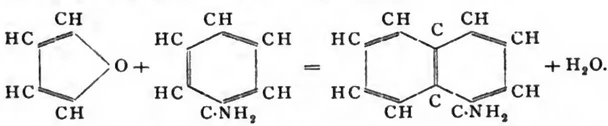
4. Amidoderivate.

I. Monoamidosubstitutionsprodukte.

A. Der α-Reihe.

α-Naphtylamin (α-Amidonaphtalin, Naphtalidin), $C_{10}H_7\cdot NH_2$. Bildet sich bei der Reduction von α-Nitronaphtalin mit Schwefelammonium (328), mit Eisen und Essigsäure (329), Zinn und Salzsäure (330), Zink und Salzsäure (331) oder mit alkoholischem Kali (332). Ferner aus α-Naphtol durch Erhitzen mit Ammoniak, resp. Salmiak und Alkalien, unter Druck (333), aus α-Naphtol durch Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak (hierbei entstehen beträchtliche Mengen α-Dinaphtylamin) (334, 335) und aus demselben Material durch Erhitzen mit Natriumacetat, Salmiak und Eisessig, wobei Acetnaphtalid gebildet wird (336). Schliesslich entsteht es auch durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Amidoazonaphtalin neben Diamidonaphtalin.

Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Furfuran auf Anilin, indem man 20 Grm. Brenzschleimsäure mit 12 Grm. Kalk, 40 Grm. Chlorzink und 30 Grm. Anilin im geschlossenen Rohr auf 300° erhitzt (1125):



Die Darstellung im Grossen geschieht durch Erhitzen gleicher Theile Nitronaphtalin und Wasser in eisernen Gefässen auf 80°, Zusatz des gleichen Gewichts von Eisenfeilspähnen

und geringer Mengen von Salzsäure. Nach Beendigung der Reaction übersättigt man mit Kalk und destillirt entweder über freiem Feuer oder mit Wasserdämpfen das entstandene α-Naphtylamin ab. Letzteres wird dann aus eisernen Cylindern rectificirt. — Ueber andere Darstellungsweisen s. (329, 337—341). —

Prüfung. Das Handelsprodukt bildet weisse, graue oder bräunlich gefärbte Krystallkuchen. Es muss den richtigen Schmelzpunkt haben und sich in Säuren möglichst vollständig lösen (Rückstand Naphtalin, isolirbar durch Destillation mit Wasserdampf oder Extraction mit Aether).

Reaction auf α-Naphtylamin (besonders zur Unterscheidung von β-Naphtylamin). Eine Lösung desselben in Alkohol oder Eisessig wird durch wenig salpetrigsäurehaltigen Alkohol gelb. Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung giebt eine röthliche, bei Gegenwart grösserer Mengen Base eine intensiv violett- bis fuchsinrothe Färbung (Bildung von salzsaurem Azoamidonaphtalin) (342, 343).

Verwendung hauptsächlich zur Darstellung von Azofarbstoffen, Dinitronaphtol und Magdalaroth.

Eigenschaften. Feine, farblose Nadeln oder Blättchen; aus Anilin farblose Säulen (338). Schmp. 50°; Siedep. 300° (328). — Riecht sehr unangenehm (Unterschied von dem geruchlosen β-Naphtylamin); Geschmack stark bitter und beissend. 100 Ccm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 0.167 Grm. α-Naphtylamin (338). In Alkohol, Aether, Anilin sehr leicht löslich. Reagirt nicht alkalisch.

Umwandlungen. Da das α-Naphtylamin in seinen Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit Anilin und den übrigen aromatischen Aminen zeigt, so sollen hier nur diejenigen Umwandlungen hervorgehoben werden, welche dem α-Naphtylamin speciell zukommen. — Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° spaltet theilweise in α-Dinaphtylamin und Ammoniak, jedoch in geringerem Maasse wie bei β-Naphtylamin (335). Erhitzen mit Methylalkohol und Chlorzink auf 180—200° liefert den Methylaether des α-Naphtols (Methyl-α-Naphtylaether) neben Ammoniak; Aethylalkohol reagirt weit weniger glatt (344). Destillation mit Bleioxyd führt zu Naphtazin, $C_{20}H_{12}N_2$. Conc. Salpetersäure erzeugt Dinitronaphtol (338). Durch Chromsäuremischung oxydirt es sich zu Phtalsäure, 1-4-Naphtochinon und einem braunen, unlöslichen Körper (344—347). In der wässrigen Lösung der α-Naphtylaminsalze erzeugen Oxydationsmittel wie $FeCl_3$, $AuCl_3$ (348), $PtCl_4$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $AgNO_3$, CrO_3 einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphtylamin (Naphtameïn), $C_{10}H_9NO$, der bald purpurfarbig wird (349) (Unterschied von β-Naphtylamin). Derselbe Körper entsteht auch durch Elektrolyse von α-Naphtylaminsalzlösungen (350). Geschmolzenes Naphtalin leitet die Electricität fast gar nicht (351). Bei 3—4 stündigem Erhitzen aequivalenter Mengen von α-Naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und α-Nitronaphtalin auf 190—220° entsteht Trinaphtylendiamin, $C_{30}H_{18}N_2 + H_2O$. Einwirkung von o-Amidoazokörpern liefert Farbstoffe (Eurhodine).

Salze. Das α-Naphtylamin liefert mit Säuren Salze, welche meist schwer löslich sind und gut krystallisiren. Ammoniak scheidet daraus die freie Base ab. — $C_{10}H_9N \cdot HCl$. Feine asbestähnliche Nadeln, sublimirbar. Leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether löslich. — $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Bräunlich-grüngelbes Krystallpulver (328). — $C_{10}H_9N \cdot HBr$. Krystallinisch, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich (352). — $(C_{10}H_9N \cdot HCN)_2 \cdot Pt(CN)_2$, aus Bariumplatincyanür und Naphtylaminsulfat. Rauchgraue, glasglänzende, rhombische Krystalle (353). — $(C_{10}H_9N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Silberglänzende Schuppen (354). — Das neutrale Oxalat, $(C_{10}H_9N)_2 \cdot H_2C_2O_4$ bildet schmale, dünne, silberglänzende Blättchen, das saure oxalsaure Salz, $(C_{10}H_9N) \cdot H_2C_2O$, stellt matte, weisse Wärzchen dar. Beim Erhitzen

liefern beide Oxalnaphtalid, $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2 \cdot C_2O_2$, und Formonaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$ (328, 355—357). — Pikrat. Glänzende, gelbe Prismenbüschel, Schmp. 161° (358). — Andere Salze organischer Säuren s. (359, 1132). Verbindet sich mit Phenol zu $C_{10}H_9N + C_6H_5 \cdot OH$. Schmp. 30° (360).

Tetrahydro-α-Naphtylamin, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$.

Zur Darstellung lässt man eine kochende Lösung von 15 Grm. α-Naphtylamin in 170 bis 180 Grm. trocknem Amylalkohol in einem continuirlichen Strahle zu 12 Grm. Natrium fliessen, welches sich in Scheibenform in einem, mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindet. Die Lösung wird im Kochen gehalten bis alles Natrium verschwunden ist, dann in Wasser gegossen und aus der oberen, von der wässrigen Natronlauge abgehobenen Schicht die Tetrahydrobase isolirt und durch fractionirte Destillation gereinigt (361).

Farbloses, in reinem Zustande nicht fluorescirendes Oel. Geruch an den des Dimethylanilins erinnernd. Siedep. 275° bei 712 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1.0625 bei 16°. In organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer, in Natronlauge nicht löslich. Reagirt nicht auf Lakmuspapier, absorbirt keine Kohlensäure; reducirt beim Erwärmen alkoholische Silberlösung, Gold- und Platinsalz schon in der Kälte (Naphtameïnbildung) (361). — Der aromatische Typus des α-Naphtylamins hat in Folge der Aufnahme von 4 At. Wasserstoff keine Veränderung erfahren. Salpetrige Säure liefert ein vierfach hydrirtes Diazoderivat (Gegensatz zu der isomeren β-Base, welche unter analogen Bedingungen überhaupt nicht angegriffen wird). Mit Diazokörpern entstehen hydrirte Azofarbstoffe. Schwefelkohlenstoff wirkt erst in der Wärme ein unter Bildung geschwefelter Harnstoffe. —

Brom substituirt, addirt nicht; daraus der Schluss, dass alle 4 Wasserstoffatome sich an demselben Benzolkern befinden (361), da nur die partiell hydrirten aromatischen Substanzen Brom addiren (362). Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert normale Adipinsäure (daneben in etwa gleicher Menge Oxalsäure), woraus man schliessen muss, dass die vier angelagerten Wasserstoffatome sich am stickstofffreien Kern befinden. (Ohne Kohlenstoffentziehung erfolgende Sprengung des Benzolringes!) (361).

Salze. $C_{10}H_{13}N \cdot HCl$. Perlmutterglänzende, tetragonale Tafeln. — $(C_{10}H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende, flache Nadeln, oder silberweisse Blätter. — $C_{10}H_{13}N \cdot HCl + HgCl_2$. Flache Nadeln. — Oxalat und Pikrat sind ebenfalls beschrieben (361).

Neuere Litteratur s. Ber. 1889, pag. 625, 767, 1311.

a) In der Amidogruppe substituirt.

Alkylderivate des α-Naphtylamins.

Methyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot NH(CH_3)$. Bildet sich aus α-Naphtol durch Erhitzen mit Methylamin (333, 372). Dargestellt durch Einleiten von Chlormethyl in auf 150—180° erhitztes α-Naphtylamin, wobei viel Dinaphtylamin entsteht (374). — Dunkelrothes Oel. Siedep. 293°. In Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und verdünnten Säuren leicht löslich. Wird an der Luft rasch undurchsichtig; seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelviolett gefällt. —

$(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblich grün.

Dimethyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7N(CH_3)_2$. Entsteht aus α-Naphtylamin durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° (374); ferner aus α-Naphtylaminchlorhydrat und Methylalkohol bei 180° (344, 1133). — Farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit; Siedep. 272—274°, uncorrig.

(1133). In Alkohol und Aether leicht löslich. Oxydation mit Chromsäuremischung liefert 1-4-Naphtochinon. Mit Bittermandelöl bildet sich unter Wasseraustritt das Tetramethyldiamidodinaphtylphenylmethan, $C_6H_5CH[C_{10}H_6N(CH_3)_2]_2$. Sulfat und Chlorhydrat leicht löslich; letzteres bildet mit Quecksilberchlorid, Chlorzink und Chlorcadmium seideglänzende, in weissen Nadeln krystallisirende Doppelsalze (1133). —

$(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln. Mit Jodmethyl entsteht schon in der Kälte ein Jodmethylat.

Bei Einwirkung von 1 Mol. Brom in Eisessiglösung entsteht ein Monobromdimethylnaphtylamin (vermuthlich 1-4-Derivat). Schweres, in der Kälte nicht erstarrendes Oel, welches sich gegen 260° unter lebhafter Reaction zersetzt. — HBr Salz. Quadratische, silberglänzende Blättchen (1133).

Dimethylnaphtylaminmonosulfosäure, $C_{10}H_6SO_3H \cdot N(CH_3)_2$. Farblose, glänzende Blättchen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. K, Na, Ba u. Ca Salz. Feinkrystallinische Niederschläge (1133).

1-4-Nitrosodimethylnaphtylamin, $C_{10}H_6 \cdot NO \cdot N(CH_3)_2$. Entsteht als salzsaures Salz durch Einwirkung vou Natriumnitrit auf salzsaures Dimethylnaphtylamin (1133).

Die Lösung des salzsauren Salzes zerfällt beim Stehen mit Wasser oder Alkohol, schneller bei Gegenwart von Alkali in 1-4-Nitrosonaphtol und Dimethylamin. Durch Reduction (mit Zinnchlorür) entsteht Amidodimethylnaphtylamin.

Bei Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung auf Dimethyl-α-naphtylamin entstehen zwei Nitrokörper vom Schmp. 87—88° und 126—128°.

1-4-Dimethylnaphtylamincarbonsäure, $C_{10}H_6 \cdot COOH \cdot N(CH_3)_2$. Durch Erwärmen von 1 Mol. Chlorkohlenoxyd mit 2 Mol. Dimethylnaphtylamin im geschlossenen Rohr auf 60 bis 70° (1133).

Farblose, spiessige Nadeln (aus verd. Alkohol); Schmp. 163—165°. Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche mit den aus Dimethylnaphtylamin dargestellten identisch sind. Sowohl in Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich.

$(C_{10}H_6 \cdot CO_2H \cdot N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Abdunsten freie Säure. Cu- und Ag-Salz. Schwer lösliche, amorphe Niederschläge.

Trimethyl-α-naphtylammoniumhydroxyd, durch Zerlegung des Jodids mit Silberoxyd. Sehr zerfliesslich, zieht leicht Kohlensäure an. — Das Jodid, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3J$, entsteht aus Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl bei 100°. — Schwach gelblich grüne Nadeln. Zerfällt bei 164° in Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl. — $(C_{13}H_{16}NCl)_2PtCl_4$ (374).

Aethyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7NH(C_2H_5)$. Aus α-Naphtylamin und Bromaethyl (375, 1133) oder Jodaethyl (337), sowie durch Reduction von Thioacetnaphtalid, $C_{10}H_7NH(CS \cdot CH_3)$, mit Zinkstaub und Salzsäure (376). Freie Base nicht bekannt.

$C_{12}H_{13}N \cdot HCl$. Schmp. 193°. — $C_{12}H_{13}N \cdot HBr$. Nadeln. Mit Kali ensteht α-Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N \cdot HJ$. Glänzende, vierseitige Prismen.

Salpetrige Säure liefert das entsprechende Nitrosamin, welches durch alkoholische Salzsäure in p-Nitroso-α-äthylnaphtylamin, $C_{12}H_{12}N_2O$, übergeht (1148). Brauner Niederschlag, aus Benzol krystallisirbar. Schmp. 133°, In Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Ligroin.

Salzsaures Salz. Olivengrüne Nadeln. — Pikrat. Glänzend lauchgrüne Blättchen; Schmp. 174°. — Natriumverbindung. Atlasglänzende Schüppchen. In Natronlauge schwer, in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich. Spaltet sich leicht in 1-4-Nitrosonaphtol und Aethylamin. Durch Reduktion entsteht das Aethyl-α-naphtylendiamin, $C_{10}H_6 \begin{cases} NH - C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$.

Diäthyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$. Bildet sich durch achtstündiges Erhitzen von 2 Thln. α-Naphtylamin mit 3 Thln. Bromäthyl und wenig Alkohol auf 120° (377). Nach FRIEDLÄNDER und WELMANS entsteht jedoch unter diesen Verhältnissen wesentlich Monäthyl-α-naphtylamin (1133). Man gewinnt es leicht durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit 2 Mol. Natron in wenig Wasser und der berechneten Menge Bromäthyl oder Jodäthyl auf 100—120° (1133).

Wasserhelles Oel, welches durch Licht und Luft rasch dunkel gefärbt wird. Spec. Gew. 1·005, Siedep. 283—285° (uncorr.) (1133). Mit Alkohol, Aether, Benzol mischbar.

$C_{14}H_{17}N \cdot HCl$. Seideglänzende Platten. — $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, Goldgelbe, seideglänzende Tafeln. — Sulfat. In Wasser leicht lösliche, dicke Prismen.

Salpetrige Säure in Eisessiglösung liefert das Nitrosodiäthylnaphtylamin, $C_{10}H_6 \cdot NO \cdot N(C_2H_5)_2$, welches in goldrothen Schuppen, Schmp. 165°, aus Alkohol krystallisirt. — Conc. Schwefelsäure erzeugt bei 200° eine Monosulfosäure und das Tetraäthyldiamidodinaphtyl, $[C_{10}H_6N(C_2H_5)_2]_2$. Kohlenoxychlorid in Benzollösung soll zwei isomere Diäthylamidonaphtoylchloride, $N(C_2H_5)_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$, und Hexaäthyltriamidodinaphtoylnaphtalin, $N(C_2H_5)_2 \cdot C_{10}H_5[CO \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ bilden, (siehe Amidonaphtoësäure (377), vergl. dazu (1133).

Diäthyl-α-naphtylamin vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche bei der Reduction Amidodiäthylnaphtylamin geben (Schmp. der Acetylverbindung 160°) (1133).

Diäthylnaphtylamincarbonsäure, $C_{10}H_6N(C_2H_5)_2COOH$, entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Diäthylnaphtylamin (1133).

Farblose Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 166°.

$(C_{10}H_6N \cdot (C_2H_5)_2HCl \cdot COOH)_2PtCl_4$. Orangefarbene, spitze Nadeln.

Triäthyl-α-naphtylammoniumbromid, $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_3Br$, entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diäthylnaphtylamin. — Seideglänzende Tafeln; wird von Alkalien nicht verändert. Aus wässriger mit Schwefelsäure versetzter Lösung fällt durch rothes Blutlaugensalz das ferrocyanwasserstoffsaure Diaethylnaphtylamin.

Triäthylnaphtylammoniumjodid, $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_3J$. Bildet sich meist als Nebenproduct bei der Darstellung von Diäthyl-α-naphtylamin aus Naphtylamin, Natron und Jodäthyl (1133). — Würfelförmige Krystalle (aus Wasser); Schmp. 98—100°. Auch in Alkohol leicht löslich.

Aethylen-α-dinaphtyldiamin, $C_2H_4(NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Durch Einwirkung von 10 Thln. α-Naphtylamin in 6 Thln. Benzol gelöst auf 3 Thle. Aethylenbromid (378). — Krystalle, Schmp. 127°. Wenig in gewöhnlichem Alkohol, leichter in absolutem, leicht in Aether löslich. — Sulfat. Glänzende, mikroskopische Krystalle, sehr schwer löslich.

Phenyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7NH(C_6H_5)$. Bildet sich durch längeres Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° (379, 380); ferner durch Erhitzen von α-Naphtol mit Anilin oder salzsaurem Anilin (333) (vergl. Phenyl-β-Naphtylamin). Erhitzt man 1 Mol. (10 Thle.) α-Naphtol, 2 Mol. (13 Thle.) Anilin und 1 Mol. Chlorcalcium 9 Stunden auf 280°, so bilden sich 3 Thle. Phenyl-α-Naphtylamin (381). —

Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin); Schmp. 62°. Siedep. 226° bei 15 Millim. Druck, 335° bei 258 Millim. Druck. Unlöslich in verdünnten Säuren, leicht in den organischen Solventien. Die Lösungen fluoresciren blau. Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure bildet sich eine blaue, beim Erwärmen grün, dann braun werdende Lösung. — Brom in Eisessiglösung erzeugt ein Tribromphenylnaphtylamin, $C_{16}H_{10}Br_3N$. Schmp. 137°. — Conc. Schwefelsäure liefert bei 100° eine Tetrasulfonsäure. — Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) in Eisessig giebt ein Dinitrophenylnaphtylamin, $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. Braunrothes Krystallpulver; Schmp. 77° (380).

Acetylderivat, Schmp. 115°. — Benzoylderivat, Schmp. 152°. —

Salze. $C_{16}H_{13}\cdot N\cdot HCl$. Prismen, in Alkohol, Benzol und Aether löslich, durch Wasser zersetzt. — Pikrat, $C_{16}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Braune Warzen, in Alkohol, Benzol und Aether löslich, durch Wasser zersetzt (380).

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenyl-α-naphtylamin in Eisessiglösung entsteht das Nitrosamin des Phenyl-α-Naphtylamins, gelblich rothe Tafeln; Schmp. 92°, welches durch alkoholische Salzsäure in

Nitrosophenyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_6\begin{cases} NH - C_6H_5 \\ \ \ | \quad > O \\ N \end{cases}$, Schmp. 150° umgelagert wird (424, 479). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in 1-4-Nitrosonaphtol und Anilin gespalten. Durch Reduction entsteht das Amido-α-naphtylphenylamin, $C_{10}H_6\begin{cases} NH - C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$.

2-4-Dichlor-3-oxy-1-phenylnaphtylamin,

$$C_{10}H_4(Cl_2)(OH)NH\cdot C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases} CCl = C\cdot OH \\ \qquad\quad\ \ | \\ C = CCl \\ | \\ NH\cdot C_6H_5 \end{cases},$$

entsteht durch Einwirkung von Anilin auf 1-1-3-Trichlor-2-ketonaphtalin (1163).

Farblose, dicke Krystalle (aus Chloroform); feine Nadeln (aus Eisessig); grosse Prismen (aus Aether); Schmp. 162°.

Acetylderivat. Prismen; Schmp. 164°.

o-p-Dinitrophenyl-α-naphtylamin, $C_{16}H_{11}N_3O_4$, entsteht beim Erhitzen von Bromdinitrobenzol (1 Mol.) mit α.Naphtylamin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf 120° und beim Kochen der alkoholischen Lösung von Bromdinitrobenzol (1 Mol.) mit α-Naphtylamin (2 Mol.) (1129).

Glänzende, orangerothe Nadeln; Schmp. 190.5°. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu

o-Amido-p-nitrophenyl-α-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3O_2$. Dunkelgelbe, derbe Nadeln; Schmp. 145—147°. Aus letzterem entsteht durch salpetrige Säure ein

Nitroazoïmidophenyl-α-naphtylamin, $C_{16}H_{10}N_4O_2$. Nädelchen; Schmp. 182° (1129).

o-Tolyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7\cdot NH(C_6H_4\cdot CH_3)$, entsteht aus 1 Mol. α-Naphtol, 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium durch 9stündiges Erhitzen auf 280° (Ausbeute 37 Procent) (381). — Nadeln; Schmp. 94—95°, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Ligroin löslich.

p-Tolyl-α-naphtylamin. Darstellung analog der des o-Derivates aus α-Naphtol, p-Toluidin und Chlorcalcium (381), ferner aus α-Naphtylamin und salzsaurem p-Toluidin (379). — Prismen; Schmp. 78.5—79°; Siedep. 236° bei 15 Millim. Druck, 360° bei 528 Millim. Druck. Wenig in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Benzyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7\cdot NH(CH_2\cdot C_6H_5)$. Aus Benzylchlorid und Naphtylamin bei Gegenwart von etwas Zinkstaub (382). — Tiefbraune, durchsichtige Schuppen; Schmelzpunkt 66—67°.

Benzyliden-α-naphtylamin, $C_{10}H_7N{:}(CH\cdot C_6H_5)$ ensteht aus α-Naphtylaminsulfit durch Benzaldehyd und darauf folgende Abspaltung von schwefliger Säure und Wasser aus dem zunächst gebildeten Naphtylaminbenzoylsulfit, $C_{10}H_9N\cdot H_2SO_3\cdot C_7H_6O$. — Hellgelbes Pulver. Keine Salze (383).

Xylyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7\cdot NHC_6H_3(CH_3)_2$. Aus α-Naphtylamin und salzsaurem Xylidin. Siedep. 243—245° bei 15 Millim Druck (379).

Cholesteryl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7\cdot NH(C_{26}H_{43})$. Aus α-Naphtylamin und Cholesterylchlorid bei 150—180°. — Schmp. 202° (384).

α-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$. Entsteht aus α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin bei 150° (385), sowie beim Erhitzen von α-Naphtol mit Natriumacetat und Salmiak auf 270° (336); ferner in geringeren Mengen durch

Erhitzen von α-Naphtylamin mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° (335), beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit α-Naphtol und Chlorcalcium auf 260° (335) und beim Durchleiten von Chlormethyl durch α-Naphtylamin bei 150—180° (374).

Quadratische Blättchen (aus Alkohol) Schmp. 113°; Siedep. 310—315° bei 15 Millim. Druck. Unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig löslich. Sehr schwer in verdünnten Säuren, selbst in conc. Salzsäure löslich. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung hellgrün. Conc. Schwefelsäure löst mit gelber, bald in grün übergehender Farbe. Essigsäureanhydrid wirkt beim Sieden nicht ein; Acetylchlorid liefert ein Acetylderivat $(C_{10}H_7)_2N{\cdot}C_2H_3O$. Schmp. 217° (335). — Pikrinsäureverbindung $(C_{10}H_7)_2NH{\cdot}2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Schmp. 168—169°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung entsteht das Nitrosamin des α-Dinaphtylamins, $(C_{10}H_7)_2N{\cdot}NO$. Gelbes Krystallpulver, Schmp. 260—262° (374, 1147). Durch alkoholische Salzsäure geht das Nitrosoderivat über in das salzsaure Salz des

Nitroso-α-dinaphtylamins, $N_{10}H_6 \begin{cases} NH - C_{10}H_7 \\ \mid \searrow \\ N \!>\! O \end{cases}$. Die aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschiedene freie Base krystallisirt aus wässerigem Alkohol in dunkelrothen Nadeln. Schmp. 169°. In Wasser nicht löslich, leicht löslich in Chloroform, Aether, warmem Alkohol und Benzol. In Eisessig ziemlich leicht, in Ligroin weniger löslich (424, 479, 1147).

Siedende verdünnte Schwefelsäure spaltet in 1-4-Nitrosonaphtol und α-Naphtylamin (1147):

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH - C_{10}H_7 \\ \mid \\ N \!>\! O \end{cases} + H_2O = C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ \mid \\ N(OH) \end{cases} + C_{10}H_7{\cdot}NH_2.$$

Durch Reduction des Nitrosokörpers mit Zinnchlorür oder Schwefelammonium entsteht

Amido-α-dinaphtylamin, $C_{10}H_6 \begin{cases} NH - C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{cases}$.

Säurederivate des α-Naphtylamins.

α-Formonaphtalid, $C_{10}H_7{\cdot}NH(CHO)$. Entsteht durch Erhitzen von saurem oxalsaurem α-Naphtylamin neben Oxalnaphtalid (356) und durch Kochen von α-Naphtylamin mit verdünnter Ameisensäure (390). — Seidenartige Nadeln (aus Wasser); Schmp. 138.5°. Unzersetzt flüchtig; wird durch Alkalien oder Säuren leicht zersetzt.

α-Acetnaphtalid, $C_{10}H_7.NH(C_2H_3O)$. Bildet sich durch Erhitzen von α-Naphtol mit Ammoniumacetat auf 270—280° (336) und durch Kochen von α-Naphtylamin mit Acetamid (391). Dargestellt durch 4—5tägiges Kochen von α-Naphtylamin mit $1\frac{1}{4}$ Thln. Eisessig. Nach dem Erkalten wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem um (343). —

Nadeln (aus heissem Wasser), sublimirt in zarten Fäden; Schmp. 159° (392). In Alkohol und Eisessig leicht löslich (343, 393, 394). In der Wärme von Alkalien und Säuren leicht gespalten. — Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig giebt 1-4-Bromacetnaphtalid (393, 395). — Durch Nitrirung in Eisessiglösung in der Kälte entstehen 3 isomere Mononitronaphtalide (343, 396), in der Wärme, sowie auch bei Anwendung kalter rauchender Säure ohne Lösungsmittel bildet sich ein Dinitroacetnaphtalid (343, 393).

Chloracetnaphtalid, $C_{10}H_7{\cdot}NH(C_2H_2ClO)$. Aus α-Naphtylamin und Chloracetylchlorid (394). — Nadeln; Schmp. 161°.

Thioacetnaphtalid, $C_{10}H_7{\cdot}NH(CS{\cdot}CH_3)$. Aus α-Naphtyläthenylamidin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100° (376) und aus α-Acetnaphtalid durch Phosphorpentasulfid (420). — Tafeln. Schmp. 110—111°. — Durch Reduction entsteht α-Aethylnaphtylamin.

Tetrahydroacetnaphtalid, $C_{10}H_{11}\cdot NH(C_2H_3O)$. Dargestellt durch Erhitzen von 12 Thln. α-Tetrahydronaphtylamin mit 15 Thln. Essigsäureanhydrid, oder von 6 Thln. salzsaurem Tetrahydronaphtylamin mit 3 Thln. essigsaurem Natron und 6 Thln. Essigsäureanhydrid und darauf folgende Zersetzung von überschüssigem Essigsäureanhydrid durch Wasser. — Seideglänzende, verfilzte Nadeln; Schmp. 158° (361).

Methylacetnaphtalid, $C_{10}H_7N(CH_3)(C_2H_3O)$. Durch Kochen von Methylnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (374). — Kleine Prismen; Schmp. 90—91°.

Phenylacetnaphtalid, $C_{10}H_7N(C_6H_5)(C_2H_3O)$. Durch 6stündiges Erhitzen von Phenyl-α-naphtylamin auf 130—150°. — Undeutliche Krystalle; Schmp. 115° (380). In Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Aether schwer löslich.

Acetyl-α-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2N\cdot(C_2H_3O)$. Aus α-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (335). — Sternförmig gruppirte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 217°.

Naphtylurethan, Naphtylcarbaminsäureäthylester, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus Chlorkohlensäureester und α-Naphtylamin (397). — Nadeln; Schmp. 79°.

Aethylendinaphtyldiurethan, $C_2H_4[N(C_{10}H_7)\cdot(CO\cdot O\cdot C_2H_5)]_2$. Aus Aethylendinaphtyldiamin und Chlorkohlensäureester (398). — Schmp. 156°.

Naphtylharnstoff, Naphtylcarbamid, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Entsteht durch Einleiten von Cyansäuregas in absolut ätherische α-Naphtylaminlösung (352) und beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160°. — Glänzende Nadeln; zersetzt sich bei 250° ohne vorher zu schmelzen. In Wasser kaum, in Aether wenig, in Alkohol sehr leicht löslich.

α-Naphtylsemicarbazid, $C_{10}H_7NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Entsteht durch Erhitzen von salzsaurem α-Naphtylhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff auf 140° (1127). Dünne, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Blättchen; Schmp. 231°.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylharnstoff, $(C_6H_5)NH\cdot CO\cdot NH(C_{10}H_{11})$. Aus Tetrahydro-α-naphtylamin und Phenylcyanat. — Nadeln; Schmp. 193° (361).

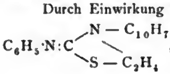
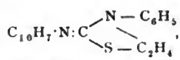
s. Dinaphtylharnstoff, Dinaphtylcarbamid, $CO(NH\cdot C_{10}H_7)_2$. Bildet sich beim Schmelzen von neutralem oxalsaurem α-Naphtylamin (356, 400), beim Erhitzen von Harnstoff mit Naphtylamin oder salzsaurem Naphtylamin (399) und aus α-Naphtylhydroxamsäure durch α-Naphtoylchlorid (938). — Sehr kleine Nadeln; Schmp. 270° unter Zersetzung. In Wasser nicht, in kochendem Alkohol sehr schwer löslich.

Naphtylthioharnstoff, Naphtylthiocarbamid, $C_{10}H_7NH\cdot CS\cdot NH_2$. Entsteht durch Erwärmen wässriger Lösungen von salzsaurem α-Naphtylamin und Rhodanammonium (401, 402). — An der Luft sich bräunende Prismen; Schmp. 198°. In Wasser, Aether und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol ziemlich löslich. Wird durch Bleioxyd in kochender alkalischer Lösung entschwefelt.

Allylnaphtylthiocarbamid, Naphtylthiosinamin, $(C_{10}H_7)NH\cdot CS\cdot NH(C_3H_5)$. Aus α-Naphtylamin und Allylsenföl in alkoholischer Lösung. — Kleine Nadeln; Schmp. 130°. In kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Bleioxyd in Alkohol entschwefelt (403).

Phenylnaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_7)NH\cdot CS\cdot NH(C_6H_5)$. Aus α-Naphtylsenföl und Anilin (404), sowie aus Phenylsenföl und α-Naphtylamin (405, 406). — Blättchen; Schmp. 162 bis 163° (1128). In Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Conc. Salzsäure spaltet bei 150—160° in Phenylsenföl, α-Naphtylsenföl, Anilin und α-Naphtylamin.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid entstehen zwei isomere Basen (1128):


, Schmp. 184·5°, welche mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und α-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenäther liefert, und

, Schmp. 134.5°. Zerfällt mit Schwefelkohlenstoff in α-Naphtylsenföl und Phenyldithiocarbaminsäureäthylenäther.

Erstere Base entsteht auch durch Einwirkung von Anilin auf das Jodmethyladditionsprodukt des α-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenäthers, letztere durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf das Additionsprodukt von Jodmethyl und Phenyldithiocarbaminsäureäthylenäther.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_{11})NH\cdot CSNH\cdot(C_6H_5)$. Durch Erwärmen von Tetrahydro-α-naphtylamin mit Phenylsenföl. — Nadeln; Schmp. 153° (361).

o-Tolylnaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_7)NH\cdot CS\cdot NH(C_6H_4\cdot CH_3)$. Aus α-Naphtylsenföl und o-Toluidin oder aus o-Tolylsenföl und α-Naphtylamin. — Nadeln; Schmp. 167°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 150° in α-Naphtylsenföl, wenig o-Tolylsenföl, o-Toluidin und α-Naphtylamin (406).

p-Tolylnaphtylthioharnstoff. Aus p-Tolylsenföl und α-Naphtylamin. — Nädelchen; Schmp. 168°. Conc. Salzsäure zerlegt bei 150° in p-Toluidin, α-Naphtylamin, α-Naphtylsenföl und wenig p-Tolylsenföl (406).

p-Phenäthylnaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_7)NH\cdot CS\cdot NH(C_6H_4\cdot C_2H_5)$. Aus α-Naphtylsenföl und p-Amidoäthylbenzol, sowie aus Phenäthylsenföl und α-Naphtylamin. — Nadeln, Schmp. 148°. Kochende conc. Phosphorsäure spaltet in Phenäthylsenföl, α-Naphtylsenföl, p-Amidoäthylbenzol und α-Naphtylamin (406).

s-Dinaphtylthioharnstoff, $CS(NH\cdot C_{10}H_7)_2$. Aus α-Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung (400). — Glänzende Prismen; Schmp. 203° (corrig. 207·5°) (521). In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich (407).

α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther, $(C_{10}H_7)N:C\langle^{N(C_{10}H_7)H}_{S\cdot CH_3}$. Aus Dinaphtylthioharnstoff und Jodmethyl, wobei sich das Jodhydrat bildet (521). — Schmp. 136°. Freie Base sehr beständig. — $(C_{22}H_{18}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Schmp. 202°. Zersetzt sich beim Destilliren in α-Carbodinaphtylimid und Mercaptan (521):

$$(C_{10}H_7)N:C\langle^{N(C_{10}H_7)H}_{S\cdot CH_3} = C\langle^{N\cdot C_{10}H_7}_{N\cdot C_{10}H_7} + CH_3SH.$$

Durch alkoholisches Kali entsteht α-Dinaphtylharnstoff und Mercaptan.

Die dem obigen Körper entsprechenden Aethyl- und Propyläther, sowie das α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthioäthylen, $(C_{10}H_7)N:C\langle^{N\cdot C_{10}H_7,}_{S\cdot CH_2\cdot CH_2}$, sind ebenfalls dargestellt und beschrieben (521).

α-Naphtylcarbaminthiosäuremethyläther, $O:C\langle^{N(C_{10}H_7)H}_{S\cdot CH_3}$. Aus α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther durch Erhitzen mit verdünnter Säure (521). — Nadeln; Schmp. 122°.

Analog entsteht der α-Naphtylcarbaminthiosäureäthylenäther, $O:C\langle^{N\cdot C_{10}H_7}_{S\cdot CH_2\cdot CH_2}$. — Nadeln; Schmp. 102° (521).

α-Naphtyldithiocarbaminsäuremethyläther, $S:C\langle^{N(C_{10}H_7)H}_{S\cdot CH_3}$. Aus der Methylbase durch Schwefelkohlenstoff in geringer Menge neben α-Naphtylsenföl (521).

α-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenäther, $S:C\langle^{N\cdot C_{10}H_7}_{S\cdot CH_2\cdot CH_2}$. Perlmutterglänzende Blätter; Schmp. 198—199° (521).

α-Dinaphtylparabansäure, $CO\langle^{N(C_{10}H_7)\cdot CO}_{N(C_{10}H_7)\cdot CO}$. Entsteht aus α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther durch Cyan (521). — Nadeln; Schmp. 246°.

α-Dinaphtylsulfhydantoïn, $C\langle^{=N(C_{10}H_7)}_{-N(C_{10}H_7)\cdot CO}_{S\text{———}CH_2}$. Aus α-Dinaphtylthioharnstoff und Monochloressigsäure (521). — Blättchen; Schmp. 176°.

Di-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS(NH\cdot C_{10}H_{11})_2$. Durch Kochen von Tetrahydro-α-naphtylamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung. — Nadeln; Schmelzpunkt 170° (361).

Acetylnaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_7)\cdot NH\cdot CS\cdot NH(C_2H_3O)$. Aus α-Naphtylamin und Acetylsulfocyanid in absolut ätherischer Lösung. — Nadeln; Schmp. 198°. In Wasser nicht, in siedendem Alkohol 1:40 löslich (408).

Benzoylnaphtylthioharnstoff, $(C_{10}H_7)NH\cdot CS\cdot NH(CO\cdot C_6H_5)$. Aus α-Naphtylamin und Benzoylsulfocyanid. — Prismen; Schmp. 172—173° (408).

Naphtylcarbimid, Naphtylisocyanat, $C_{10}H_7\cdot N\cdot CO$. Durch Destillation von Dinaphtylcarbamid, reichlicher bei der des Naphtylurethans mit Phosphorsäureanhydrid (397). — Flüssig; Siedep. 269—270°. Wird von Triäthylphosphin fast augenblicklich zum Erstarren gebracht.

Carbodinaphtylimid, $CN(C_{10}H_7)_2$. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine siedende Lösung von α-Dinaphtylthioharnstoff in Benzol (429) und aus α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther durch Destillation neben Mercaptan (521). — Grosse Prismen; Schmp. 93—94°. Giebt mit H_2S wieder α-Dinaphthylthioharnstoff, mit CS_2 bei 200° α-Naphtylsenföl.

Naphtylsenföl, $C_{10}H_7\cdot N\cdot CS$. S. oben pag. 412.

Naphtyläthenylamidin, $C_{10}H_7\cdot NHC(NH)CH_3$. Durch Erhitzen von salzsaurem α-Naphtylamin mit Acetonitril auf 160—170° (376). — Gummiartige Masse. In Lösungsmitteln (ausser Wasser und Ligroin) in jedem Verhältniss löslich. Reagirt stark alkalisch. —

Chlorhydrat. Glänzende, leicht lösliche Krystalle.

Dinaphtyläthenylamidin, $CH_3\cdot C(N\cdot C_{10}H_7)NH\cdot C_{10}H_7$. Aus α-Naphtylamin durch Acetylchlorid und Phosphortrichlorid. Harzige Masse (410).

Mononaphtylbenzenylamidin, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(NH)C_6H_5$. Aus salzsaurem α-Naphtylamin und Benzonitril bei 200° (376). — Atlasglänzende Tafeln; Schmp. 141°. Reagirt schwach alkalisch. — Oxalat. In kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.

Dinaphtylguanidin, Menaphtylamin, $NH:C(NH\cdot C_{10}H_7)_2$. Bildet sich beim Durchleiten von Chlorcyan durch geschmolzenes α-Naphtylamin (411) und aus α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther durch alkoholisches Ammoniak (521). — Kleine Nadeln; Schmp. ca. 200°. Reagirt alkalisch. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Bei 260° zersetzt es sich unter Bildung von α-Naphtylamin. —

Salze meist amorph und schwer löslich. — $C_{21}H_{17}N_3\cdot HCl$. — $(C_{21}H_{17}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Schuppen. — Durchleiten von Cyan durch das in Aether suspendirte Dinaphtylguanidin giebt das Cyanid, $C_{21}H_{17}N_3\cdot 2CN$. Unbeständige, krystallinische Masse. Verdünnte Säuren, von denen das Cyanid leicht gelöst wird, zerlegen es in Ammoniak und Menaphtoximid, $C_{23}H_{15}N_3O_2$. Gelbe Schuppen; Schmp. 245°. Alkalien und Säuren spalten es in Oxalsäure und Dinaphtylguanidin.

Diphenylnaphtylguanidin, $CN_3H_2(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$. Aus Diphenylthioharnstoff und α-Naphtylamin durch Bleioxyd in alkoholischer Lösung (412). — Krusten; Schmp. 155°.

Phenyltolylnaphtylguanidin, $CN_3H_2(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)(C_{10}H_7)$. Aus Phenyltolylthioharnstoff und α-Naphtylamin durch Entschwefelung mit Bleioxyd (412). — Harz; Schmelzpunkt 60°.

Trinaphtylguanidin, $C\begin{cases} NH\cdot C_{10}H_7 \\ =N\cdot C_{10}H_7 \\ NH\cdot C_{10}H_7 \end{cases}$. Aus α-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther und α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei 150—160°. Daneben entsteht Mercaptan (521). — Nadeln; Schmp. 178°.

Methenylamido-α-naphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{S}{>}CH$. Aus Formonaphtalid und Schwefel unter Entwicklung von Wasser und Schwefelwasserstoff. Flüssig. — $(C_{10}H_6{<}{}^{N}_{S}{>}CH\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (413).

Aethenylamido-α-Naphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{S}{>}C-CH_3$. Aus α-Acetnaphtalid und Schwefel (neben der folgenden Oxalylverbindung) (413); ferner aus Thioacetnaphtalid durch Oxydation mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung (420). — Ziemlich starke Base.

Oxalylamido-α-Naphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C - C{<}^{N}_{S}{>}C_{10}H_6$. Darstellung aus α-Acetnaphtalid und Schwefel (neben der Aethenylverbindung) (413). — Goldgelbe Blättchen, sublimirbar.

Benzenylamido-α-Naphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C - C_6H_5$. Aus Naphtylbenzamid und Schwefel (413), sowie durch Oxydation von α-Thiobenznaphtalid mit rothem Blutlaugensalz (420). — Büschelförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 102·5—103°. Unzersetzt flüchtig, in Alkohol und Eisessig löslich.

Naphtyloxaminsäure, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot COOH$. Entsteht als Aethylester beim Kochen von α-Naphtylamin mit überschüssigem Oxalsäureäthylester; bei Ueberschuss von Naphtylamin und Gegenwart von etwas Alkohol bildet sich das Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure, Nadeln; Schmp. 154° (357). — Die freie Säure bildet Nadeln, welche bei 175—180° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. — $K\cdot C_{12}H_8NO_3$. Krystalle. — Ba- und CaSalz krystallinische Pulver. — Aethylester, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln; Schmp. 106°. In Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich (357).

Oxalylnaphtalid, $C_2O_2(NH\cdot C_{10}H_7)_2$. Entsteht neben Formonaphtalid beim Erhitzen von oxalsaurem Naphtylamin auf 200° (414). — Kleine Schüppchen; Schmp. 200°. In kochendem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Zersetzt sich bei höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Dinaphtylcarbamid. Kalilauge spaltet in Oxalsäure und Naphtylamin.

α-Naphtylamidocrotonsäureäthylester, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C{<}^{CH_3}_{CH\cdot COOC_2H_5}$. Entsteht durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Acetessigester. — Seidenglänzende Nadeln; Schmp. 45°. — Geht beim Erhitzen auf 240° α-Naphto-γ-oxychinaldin über (s. dieses) (483).

Durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf α-Naphtylamin sind erhalten worden (425): Primäres-α-Naphtylamidocyanurchlorid, $(CN)_3(Cl)_2(NH\cdot C_{10}H_7)$, Schmp, 149°; Secundäres-α-Naphtylamidocyanurchlorid; $(CN)_3(Cl)(NH\cdot C_{10}H_7)_2$, Schmp. 215° und Tertiäres-α-Naphtylmelamin, $(CN)_3(NH\cdot C_{10}H_7)_3$, Schmp. 223°.

α-(α-Naphtylamido-)α-Cyanpropionsäureäthylester, $CH_3\cdot C\begin{cases}CN\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ NH\cdot C_{10}H_7\end{cases}$. Durch Erwärmen von α-Cyanmilchsäureester mit α-Naphtylamin auf 80° (426). — Blättchen; Schmp. 134°.

α-Naphtylamidoisosuccinaminsäureäthylester, $CH_3\cdot C\begin{cases}CO\cdot NH_2\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ NH\cdot C_{10}H_7\end{cases}$. Aus dem vorhergehenden Nitril durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak (426). — Lange Nadeln; Schmp. 159°.

Naphtylsuccinimid, Succinnaphtil, $C_{10}H_7\cdot N:C_4H_4O_2$.

Zur Darstellung erhitzt man äquivalente Mengen Bernsteinsäure und α-Naphtylamin 12 Stunden auf 190°. Aus dem zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung ausgewaschenen Produkte zieht man durch Kochen mit Alkohol das Succinnaphtil aus. Dabei bleibt Succinnaphtalid ungelöst. Entsteht ferner aus Bernsteinsäure und Kaliumnaphtionat bei über 170° (1119). — Nadeln; Schmp. 153° (415, 1119). — Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) liefert das Succindinitronaphtil, $C_{10}H_5(NO_2)_2\cdot N:C_4H_4O_2$. Graugelbe Nadeln; zersetzt sich bei 250°. Beim Lösen in warmer Kalilauge entsteht aus Naphtylsuccinimid unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser die

α-Naphtylsuccinaminsäure, $C_2H_4{<}^{COOH}_{CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ (1119).

Abgeplattete, glänzende Nadeln; Schmp. 171°. Bei höherem Erhitzen bildet sich wieder Naphtylsuccinimid. In Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Ag, Ba und Cu Salze sind schwer löslich, die Alkalisalze leicht löslich und spalten sich bei längerem Kochen mit Alkali in die Componenten der Säure.

Succinnaphtalid, $(C_{10}H_7NH)_2C_4H_4O_2$. Bildung s. b. Succinnaphtil. — Nadeln Schmp. 285°. — Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) giebt ein Tetranitroderivat, $[C_{10}H_5\cdot;$

$(NO_2)_2 \cdot NH]_2 \cdot C_4H_4O_2$; gelbliche Nädelchen; Schmp. 225° — und ein Octonitroderivat, $[C_{10}H_3(NO_2)_4 \cdot NH]_2C_4H_4O_2$. Krystallinische Masse; Schmp. 256°.

Citrodinaphtylaminsäure, $C_3H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2H \\ (CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2 \end{cases}$. Durch Erhitzen von Citrodinaphtylamid mit überschüssigem Ammoniak. — Nadeln; Schmp. 149° (416).

Citrodinaphtylamid, $C_3H_4 \begin{cases} OH \\ CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \\ CO \cdot N \cdot C_{10}H_7 \\ CO \end{cases}$. Durch Erhitzen von Citronensäure mit α-Naphtylamin auf 140—150°. — Sechsseitige Blättchen; Schmp. 194° (416).

Citrotrinaphtylamid, $C_3H_4 \begin{cases} OH \\ (CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_3 \end{cases}$. Aus Citrodinaphtylamid und α-Naphtylamin bei 150—170°. — Krystallinisch. Schmp. 129° (416).

Citracon-α-naphtil, $C_5H_4O_2 \cdot N \cdot C_{10}H_7$. Entsteht durch Erhitzen von citraconsaurem α-Naphtylamin (Schmp. 99°) unter Wasserabspaltung, oder direckt durch Zusammenschmelzen von (1 Mol.) Citraconsäure und (1 Mol.) α-Naphtylamin (1132).

Rhombische Krystalle (aus einem Gemisch von Eisessig und Aceton); Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 142—143°. Ueber 360° unter spurenweiser Zersetzung siedend. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bildet sich Naphtionsäure.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom in Eisessiglösung entsteht

Bromcitracon-α-Bromnaphtil, $C_5H_3O_2Br \cdot N \cdot C_{10}H_6Br$. Monosymmetrische, blassgelbe Säulen (aus Aceton); Schmp. 199°. Mit kochender Kalilauge (1 : 1) entsteht 1-4-Bromnaphtylamin (Schmp. 102°) (1132).

Benznaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus α-Naphtylamin und Benzoylchlorid (417—419). — Nadeln; Schmp. 156°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich. — Rauchende Salpetersäure in Eisessig erzeugt o- und p-Nitrobenznaphtalid, ohne Lösungsmittel in der Kälte Dinitrobenznaphtalid. — PCl_5 liefert das Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid, $C_{10}H_7 \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$, Schmp. 60°, welches durch Natriummalonsäureester in α-Naphtylbenzenylmalonsäureester, $C_{10}H_7 \cdot N = \underset{C_6H_5}{C} — \underset{COOC_2H_5}{\overset{COOC_2H_5}{CH}}$ übergeht. (631). Schmp. 145.5°.

Phenylbenznaphtalid, $C_{10}H_7N(C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5)$. Aus Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid. — Warzenförmige Krystalle; Schmp. 152° (380).

Thiobenznaphtalid, $C_{10}H_7NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. Aus Naphtylbenzenylamidin und Schwefelkohlenstoff bei 100° (376) und aus α-Benznaphtalid durch Phosphorpentasulfid (420). — Gelbliche Nadeln; Schmp. 147.5—148.5°.

α-Naphtylphtalimid, $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} N \cdot C_{10}H_7$. Aus α-Naphtylamin und Phtalsäureanhydrid. — Schmp. 180—181° (423).

Durch Alkali entsteht daraus die

α-Naphtylphtalaminsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO — NH \cdot C_{10}H_7 \end{cases}$ (423) Nadeln; Schmp. 183—185°

Thionaphtamsäure, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$ (Naphtylsulfaminsäure). Entseht bei der Einwirkung von Ammoniumsulfitlösung auf α-Nitronaphtalin neben Naphtionsäure (421). Die freie Säure ist nicht darstellbar, sondern zerfällt bei der Abscheidung aus Salzen sofort in Naphtylamin und Schwefelsäure.

Die Salze zerlegen sich in neutraler Lösung beim Erwärmen auf 80—90°; in alkalischer Lösung sind sie ziemlich beständig.

$K \cdot C_{10}H_8NSO_3$. In reinem Wasser leicht, in alkalischem wenig löslich. — Ammoniaksalz. Blättchen. — $Ba(C_{10}H_8NSO_3)_2 + 3H_2O$. Glimmerartige, rothe Blättchen. — $C_{10}H_8 \cdot$

$NSO_3 \cdot Pb \cdot C_2H_3O_2$. Aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Bleiacetat bei Gegenwart von etwas Essigsäure.

α-Naphtalinsulfonsäure-α-naphtalid, $C_{10}H_7SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. — Nadeln; Schmp. 82° (422).

β-Naphtalinsulfonsäure-α-naphtalid. — Nadeln; Schmp. 177.5° (422).

Aldehydderivate des α-Naphtylamins.

Oenantholnaphtylamin, $C_7H_{14}O \cdot C_{10}H_9N$. Bildet sich aus Oenanthol und α-Naphtylamin. (427). — Nach Fichtenäpfeln riechendes Oel.

Oenanthylidennaphtylamin, $C_7H_{14} \cdot N \cdot C_{10}H_7$. Aus α-Naphtylamin und Oenanthol in absolut ätherischer Lösung (428). — Gelbe, glasartige Masse.

b) Im Kern substituirt.

Halogenderivate.

1-4-Chlornaphtylamin, $C_{10}H_6(Cl)NH_2$. Aus 1-4-Chlornitronaphtalin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (430). — Schmp. 85—86°. Oxydirt sich an der Luft. Riecht ähnlich wie α-Naphtylamin. —

$C_{10}H_6(Cl)NH_2 \cdot HCl$. Schwer löslich in Wasser.

2-1-Chlornaphtylamin, aus Dichlor-α-acetnaphtalid (Schmp. 214°) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (431). — Schmp. 56°.

1-1′-Chlornaphtylamin, aus Nitro-[γ]-Dichlornaphtalin durch Reduction (430). — Schmp. 93—94°; geruchlos; wird durch Ammoniak aus den Salzen frei gemacht. Durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor entsteht 1-1′-Dichlornaphtalin. —

Die Salze werden durch kochendes Wasser theilweise zersetzt. $C_{10}H_8ClN \cdot HCl + H_2O$. Prismen. — $C_{10}H_8ClN \cdot HCl + SnCl_2$. Grosse Blätter. — $C_{10}H_8ClN \cdot H_2SO_4$. Längliche Blätter.

Ein bei 98° schmelzendes Chlor-α-naphtylamin entsteht bei der Reduction von α-Nitronaphtylamin und darauf folgendem Stehenlassen des Produktes an der Luft (432). Vielleicht identisch mit dem 1-1′-Derivat.

Durch Kochen mit Eisesssig entsteht das Acetchlornaphtalid, $C_{10}H_6Cl \cdot NH(C_2H_3O)$. — Nadeln; Schmp. 184°.

2-1′ Chlornaphtylamin. Aus 2-1′-Chlornaphtol durch Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 280° (850) — Nicht in fester Form erhalten. —

HCl Salz. Feine Blättchen, die sich an Luft und Licht bald grau färben.

2-4-1-Dichlornaphtylamin, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Acet-α-naphtalid und Verseifung des Produktes mit Kali (431). Schmp. 82°. —

Acetylderivat, Schmp. 214°.

1-4-1′-Dichlornaphtylamin, aus 1-4-1′-Dichlornitronaphtalin (Schmp. 92°) durch Reduction (433). — Nadeln; Schmp. 104°. —

$C_{10}H_7Cl_2N \cdot HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_7Cl_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N \cdot HCl + SnCl_2$. Nadeln, durch Wasser zerlegt. — $C_{10}H_7Cl_2N \cdot H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

1-3-4′-Dichlornaphtylamin entsteht durch Erhitzen von 1-3-4′-Dichlornaphtol mit wässrigem Ammoniak (1122). — Schmp. 116—117°.

Salzsaures Salz. Schmp. 204—205°.

Durch Diazotirung entsteht 1-3-Dichlornaphtalin, Schmp. 60—61°.

[η-]Dichlornaphtylamin, durch Reduction von [η-]Dichlornitronaphtalin (Schmp. 119°) (434). — Röthliche Nadeln; Schmp. gegen 94°. Geruch unangenehm.

$C_{10}H_7Cl_2N \cdot HCl$. In Wasser schwer löslich.

1-4-Bromnaphtylamin, $C_{10}H_6Br\cdot NH_2$. Durch Bromiren von Acet-α-naphtalid und Verseifung (435, 436), ferner aus Bromcitracon-α-bromnaphtil durch Kochen mit Kali (1132). — Warzenförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 102° (1132). Geruch widerlich; mit Wasserdampf flüchtig. Bildet Salze. Durch Diazotirung entsteht α-Bromnaphtalin, durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom das 1-4-Dibromnaphtalin (437). Oxydation giebt Phtalsäure. Bei der Reduction von 1-4-Bromnitronaphtalin, bei welcher das 1-4-Bromnaphtylamin entstehen sollte, erhielt GUARESCHI (437) eine flüssige Base, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

1-4-Bromacetnaphtalid, $C_{10}H_6Br\cdot NH(C_2H_3O)$. Durch Einwirkung von Brom auf α-Acetnaphtalid in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff (435, 436), oder durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Natronlauge und darauf folgenden Zusatz von Salzsäure (439). — Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 193°.

2-4-Bromnaphtylamin, aus 2-4-Bromnitronaphtalin (Schmp. 131°) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. — Nadeln; Schmp. 62° (438). — Durch Essigsäureanhydrid entsteht das 2-4-Acetbromnaphtalid. — Nadeln; Schmelzpunkt 187° (438).

Ein Brom-α-naphtylamin vom Schmp. 63—64° entsteht bei der Reduction von Bromnitronaphtalin (Schmp. 122·5°) mit Zinn und Salzsäure (437). Oxydation liefert Bromphtalsäure.

$C_{10}H_8BrN\cdot HCl$. Quadratische Tafeln, schwer löslich in Wasser.

1-3-4-Dibromnaphtylamin, $C_{10}H_5Br_2\cdot NH_2$. Aus 1-3-4-Dibromacetnaphtalid durch starke Natronlauge bei 140—150° (440). — Nadeln; Schmp. 118—119°. In Benzol, Ligroin, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Keine Salze. Aethylnitrit führt in 1-3-Dibromnaphtalin über. Austausch von NH_2 gegen Br liefert das bei 113—114° schmelzende 1-3-4-Tribromnaphtalin. Oxydation mit Salpetersäure giebt Phtalsäure (436, 440, 441).

1-3-4-Dibromacetnaphtalid, $C_{10}H_5Br_2\cdot NH(C_2H_3O)$. Durch Einwirkung von Brom auf 1-4-Bromacetnaphtalid in Eisessig (436). — Nadeln; Schmp. 225°.

Ein Dibrom-α-Naphtylamin vom Schmp. 101—102° entsteht aus seinem Acetylderivat durch concentrirte Kalilauge (438). Das zugehörige Dibrom-α-Acetnaphtalid bildet sich aus 3-1-Bromacetnaphtalid durch Brom in Eisessiglösung (438). — Schmp. 221°.

1-4-Jodacetnaphtalid, $C_{10}H_6\cdot J\cdot NH(C_2H_3O)$. Durch Reduction von 1-4-Jodnitronaphtalin und Kochen des gebildeten Jodnaphtalins mit Essigsäureanhydrid (438). — Nadeln; Schmp. 196°.

Sulfoderivate.

Amidonaphtylmercaptan, $C_{10}H_6(NH_2)\cdot SH$. Dargestellt durch Spaltung des Oxalylamido-α-naphtylmercaptans oder des Benzenylamido-α-naphtylmercaptans durch schmelzendes Kali oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (413, 420).

Schmieriges Oel, welches sich an der Luft äusserst leicht oxydirt und deshalb nicht rein erhalten wurde. Mit Benzoylchlorid regenerirt es das Benzenylamido-α-naphtylmercaptan, mit Ameisensäure die entsprechende Methenylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylamidonaphtylmercaptan (420).

Gegen Permanganat ist es in alkalischer Lösung beständig; in saurer Lösung entsteht Phtalsäure (1130). Durch Oxydation entsteht ein Diamidodinaphtyldisulfür, $NH_2\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6NH_2$, welches durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Thiocarbamidonaphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}{N \atop S}{>}C\cdot SH$, Nädelchen, Schmp. oberhalb 220°, übergeht (1130). Reduction des Disulfürs mit Zinnchlorür führt wieder zu Amidonaphtylmercaptan.

1-4-Naphtylaminsulfosäure, Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H\cdot + \frac{1}{2}H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf α-Nitronaphtalin in wässrig-alkoholischer Lösung neben Thionaphtamsäure (421), durch Sulfurirung von α-Naphtylamin und durch Erhitzen von Naphtylaminsulfat auf

180—200° (442). Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure entsteht daneben die Naphtalidinsulfosäure (442, 445).

Kleine, glänzende Nadeln; verkohlt ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser ca. 1:4000 löslich, leichter in heissem, kaum in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren und röthen Lakmus. Salzsäure und conc. kochende Natronlauge wirken nicht ein, conc. Schwefelsäure selbst bei 200° nicht. Von Oxydationsmitteln wird es leicht angegriffen. PCl_5 liefert 1-4-Dichlornaphtalin, Schmp. 67·5°. Diazokörper geben Farbstoffe der allgemeinen Formel $C_{10}H_5\begin{cases} SO_3H & (1) \\ -N{=}N-R & (3) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$. Constitutionsbeweis s. WITT (446).

Salpetrige Säure giebt in der Kälte Diazonaphtionsäure, in der Wärme 1-2-4-Dinitronaphtol, welches auch durch Einwirkung von Salpetersäure gebildet wird (447). Einwirkung von Benzaldehyd auf das Na Salz liefert die Benzylidenverbindung der Naphtionsäure, $C_{10}H_6\begin{cases} N{:}CH\cdot C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases}$ (478, 849). Aus Furfurol und naphtionsaurem Anilin entsteht die

Anilinfuronaphtionsäure, $CH\begin{cases} C_{10}H_5\begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases} \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_4H_3O \end{cases}$ (524).

Durch Nitriren des Acetylderivates der Naphtionsäure entsteht 1'-4-1-Nitronaphtylaminsulfonsäure (1171).

Die Salze sind grösstentheils löslich; die Lösungen zeigen intensive rothblaue Fluorescenz. $K\cdot C_{10}H_8NSO_3$. Glimmerartige Blättchen. — $Na\cdot A^{*\cdot} + 4H_2O$. Grosse, monokline Prismen. Ebenso wie das Kalisalz leicht löslich, bei Gegenwart von freiem Alkali sehr wenig löslich. — $Ag\cdot A^{*\cdot} + H_2O$. Körniger Niederschlag. — $Ag\cdot A^{*}\cdot 2NH_3 + H_2O$. Aus der ammoniakalischen Lösung des AgSalzes. — $Ba\cdot A^{*}_2 + 8H_2O$. Blätter. — $CaA^{*}_2 + 8H_2O$. Monokline Tafeln. — $Mg\cdot A^{*}_2 + 8H_2O$, beim Erkalten concentrirter Lösungen; $+ 10H_2O$ bei freiwilliger Verdunstung. — $Pb\cdot A^{*}_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder Körner (421, 443, 447, 448).

Kaliumsuccinimidonaphtionat, $C_2H_4(CO)_2{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3K + 2H_2O$. Durch langsames Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kaliumnaphtionat bis 180°. — Kleine Nadeln (1119).

Kaliumphtalimidonaphtionat, $C_6H_4(CO)_2{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3K + 3H_2O$. Durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit naphtionsaurem Kali bei 150—160°. — Glänzende Nadeln (1119).

1-4'-Naphtylaminsulfosäure, Naphtalidinsulfosäure. Entsteht durch Reduction von 1-4'-Nitronaphtalinsulfonsäure (443, 449, 450), aus α-Naphtylamin durch schwach rauchende Schwefelsäure (neben Naphtionsäure) (443), beim Sulfuriren von α-Acetnaphtalid mit rauchender Säure (453, 454, 459) (neben etwas Naphtionsäure) und ohne Nebenprodukte bei der Sulfurirung von salzsaurem α-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt in der Kälte (451). Ferner bildet sie sich durch Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure und darauf folgende Reduction neben der 1-1'-Säure, deren Natriumsalz schwer löslich ist (450, 454, 849).

Die aus Salzlösungen durch Säuren ausgeschiedene freie Säure bildet käsige Flocken, die aus feinen Nädelchen bestehen. Wasserfrei. In heissem Wasser ziemlich löslich; bei 15° in ca. 940 Thln. Die entsprechende Diazonaphtalinsulfosäure wird durch Salpetersäure in Dinitronaphtol übergeführt (451) und giebt mit PCl_5 das bei 107° schmelzende 1-4'-Dichlornaphtalin (452, 455, 849).

Die Salze reduciren Eisenchlorid-, Gold-, Silber- und Kupferlösungen und verwittern an der Luft. — $Na\cdot C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + 5(?)H_2O$. Glänzende Blätter, sehr leicht löslich (451).

Ag·A*. Nadeln, färben sich am Lichte (849). — $BaA^*_2 + 8(?)H_2O$. — $Ca \cdot A^*_2 + 6(?)H_2O$. Beide äusserst leicht löslich, perlmutterglänzende Blätter (451).

Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das NaSalz entsteht das 1-4'-benzalnaphtylaminsulfonsaure Natrium, $C_{10}H_6 \langle {N:CH \cdot C_6H_5 \atop SO_3Na}$. Kugelige Krystallaggregate (849).

1-1'-Naphtylaminsulfonsäure. Entsteht durch Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäure und darauf folgende Reduction neben der 1-4'-Säure. Letztere (von SCHÖLLKOPF als Naphtylaminsulfosäure L bezeichnet) liefert ein leicht lösliches Natriumsalz, die 1-1'-Säure (Naphtylaminsulfosäure S) ein schwer lösliches (450, 454).

Durch Lösen des Natriumsalzes in viel heissem Wasser, Ausscheiden der Säure durch Zusatz von Salzsäure und häufiges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Säure rein (849).

Weisse Nadeln, an Luft und Licht unveränderlich. In siedendem Wasser 1:238 löslich, in Wasser von 21° ca. 1:4800. In Eisessig leichter löslich. Die unreine Säure hat meist grössere Löslichkeit. Reagirt stark sauer. Mit wenig Eisenchlorid entsteht in der Lösung eine intensiv violette Färbung, mit mehr Eisenchlorid Trübung und tintenartige Färbung, die beim Aufkochen verschwindet, indem sich ein grauer oder hellgelbbrauner Niederschlag absetzt. Freie Salzsäure verhindert die Reaction. Ueber andere Reactionen mit Salzlösungen s. (849).

$K \cdot C_{10}H_8NSO_3$. Glänzende Blätter. In 1 Liter Wasser lösen sich bei 100° 149 Grm. bei 19° 35·6 Grm. — Na·A*. Blätter. 1 Liter Wasser löst bei 100° 26·7 Grm., bei 24° 11·3 Grm. — AgSalz. Federförmige Krystalle, schwer löslich (849).

Durch Reduction von 1-3'-Nitronaphtalinsulfonsäure entsteht eine

1-3'-Naphtylaminsulfonsäure, welche mit $2H_2O$ oder wasserfrei krystallisirt (456).

[γ-]Naphtylaminsulfonsäure (entweder 1-2'- oder 1-3-) (1135). Entsteht durch Reduction von [γ-]Nitronaphtalinsulfonsäure (1135).

K- und NH_4-Salz sind sehr leicht löslich. — $Na \cdot C_{10}H_6(NH_2)SO_3$. Leicht lösliche Schuppen. — $Ag \cdot A^* + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend. — $Ba \cdot A^*_2 + H_2O$. Dünne, leicht lösliche Blättchen. — CaSalz. Nadeln, äusserst leicht löslich. PbA^*_2. Stark glänzende Prismen.

Diazonaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6 \langle {N:N \atop SO_2} \rangle O + 2H_2O$. Weingelbe Krystalle. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure entsteht [γ-]Chlornaphtalinsulfonsäure und analog die [γ-]Bromnaphtalinsulfonsäure.

Amid, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 + H_2O$. Aus dem Amid der [γ-]Nitrosulfonsäure durch Jodwasserstoff. — Glänzende Nadeln; Schmp. 131°.

Salzsaures Salz des Amids, $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NH_2HCl$. Gelbliche Prismen.

Acetylderivat des Amids, $C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)NH \cdot CO \cdot CH_3$. Zu Kugeln vereinigte Nadeln; Schmp. 220—221°.

Harnstoffderivat des Amids, $C_{10}H_6 \langle {NH \cdot CO \cdot NH_2 \atop SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$. Aus Kaliumcyanat und dem salzsauren Salz des Amids. Amorph. Schmp. 273°.

[ϑ-]Naphtylaminsulfonsäure, 1-2'- oder 1-3-Derivat (1135), entsteht durch Reduction von [ϑ-]Nitronaphtalinsulfonsäure und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitronaphtalin (1124, 1134).

Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft violett.

Kaliumsalz. Dünne, sehr lösliche Schuppen. — $Na \cdot C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche, dünne Nadeln. — Ammoniumsalz. Sehr leicht lösliche, dünne Blättchen. $Ba \cdot A^*_2$. Platte Nadeln, ziemlich schwer löslich. — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Leicht löslich, färbt sich

an der Luft. — Mg Salz. Sehr leicht lösliche, krystallinische Masse. — $Zn \cdot A^*_2 + 4H_2O$. Ziemlich schwer lösliche, gelbe glänzende Nadeln. Ist das am meisten charakteristische aller Salze. — Ag Salz; krystallinisches, unlösliches Pulver. — Pb Salz färbt sich in Lösung sehr rasch violett (1134).

Diazosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$. Rehfarbiges Pulver.

Durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf die Lösung der Säure in wasserhaltigem Alkohol entsteht ein Azofarbstoff von intensiv violetter Farbe, welche durch alkalisch reagirende Substanzen in Braun übergeht.

Amid, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht durch Kochen des Amids der Nitrosulfonsäure in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure. Feine, gelbe bis braungelbe Nadeln. Schmp. 181°.

Das chlorwasserstoffsaure Salz des Amids, $C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)NH_2HCl + H_2O$, bildet feine Nadeln; das jodwasserstoffsaure Salz gelbliche, glänzende Krystalle.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Amid entsteht das

Acetylderivat, $C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)SO_2 \cdot NH_2$. Feine Nadeln; Schmp. 213°.

Harnstoffderivat, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$. Aus Kaliumcyanat und dem Sulfat des Amids. Amorph. Schmp. 225°.

Durch Erhitzen des Amids mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht das jodwasserstoffsaure Salz eines Amidothionaphtols (1134).

Die letzte noch fehlende isomere Säure, als

α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure bezeichnet, entsteht durch 8–9stündiges Erhitzen von α-Naphtylamin mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 125—130°.

Das Produkt wird in Wasser gegossen, in Kalksalz übergeführt, die nebenher entstandene Naphtionsäure mit einer entsprechenden Menge Salzsäure ausgefällt und die freie δ-Sulfosäure schliesslich durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (763).

Rhombische Tafeln; in ca. 150 Thln. siedendem und etwa 450 Thln. kaltem Wasser löslich, noch weniger in Alkohol, gar nicht in Aether oder Benzol. Schon sehr geringe Verunreinigungen stören die grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Derivate.

K, Na und NH_4 Salz in Wasser sehr leicht löslich, durch Kochsalz fast vollständig ausfällbar. — Ba Salz. Dreiseitige, gezähnte Platten. — Mg Salz schwer löslich. — Diazoverbindung. Bernsteingelbe, quadratische Täfelchen, welche bei 60° explodiren. Beim Kochen derselben mit verdünnter Salpetersäure wird, im Gegensatz zu Naphtionsäure, keine Schwefelsäure abgespalten, sondern es entsteht eine Dinitronaphtolsulfosäure, deren K Salz leicht, deren Ba Salz schwer löslich ist (763).

Diäthyl-α-naphtylaminsulfonsäure, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$. Aus Diäthylnaphtylamin durch Schwefelsäure bei 190—210° (neben Tetraäthyldiamidodinaphtyl) (460). — Platte Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{16}NSO_3)_2$. Krystalle.

α-Naphtylamindisulfonsäuren, $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)$.

α-Disulfonsäure. Entsteht aus α-Nitronaphtalin- [α-] Disulfonsäure durch Schwefelammonium (461). — In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether und Benzol unlösliche Krystalle. Natriumamalgam reducirt zu α-Naphtylamin.

$KH \cdot C_{10}H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $NH_4H \cdot A^* + 2H_2O$(?). — $Ba \cdot A^* + 4H_2O$. Kleine Tafeln. — $Ca \cdot A^* + 5H_2O$ — $Pb \cdot A^* + 4H_2O$(?).

β-Disulfonsäure. Bildet sich aus α-Nitronaphtalin [β-] Disulfonsäure durch Schwefelammonium (461, 462). — Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Giebt mit Natriumamalgam α-Naphtylamin.

$KH \cdot A^*$. Nadeln. — $NH_4H \cdot A^*$ · Nadeln. — $Ba \cdot A^* + H_2O$. — $Ca \cdot A^* + 2H_2O$. — $Pb \cdot A^*$. Mikroskopische Tafeln.

Rauchende Schwefelsäure bildet aus Naphtionsäure mehrerere isomere α-Naphtylamindisulfonsäuren (463).

α-Naphtylamintrisulfonsäure, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_3$, entsteht durch Sulfuriren von α-Naphtylaminmonosulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure von 40 § Anhydridgehalt (464). Durch ein Gemisch von salpetriger und Salpetersäure bildet sich eine Dinitronaphtolsulfosäure.

Phenyl-α-naphtylamintetrasulfonsäure, $C_{10}H_3(NH \cdot C_6H_5)(SO_3H)_4$. Durch Sulfuriren von Phenyl-α-naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure bei 100°. —

BaSalz in Wasser leicht löslich (380.)

Nitroso- und Nitroderivate.

Durch Reduction von rohem Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium wurde ein Körper von der Zusammensetzung des

Nitrosonaphtylamin, $C_{10}H_8N_2O$, erhalten (von WOOD Ninaphtylamin genannt). — Dunkelcarminrothe Nadeln. Schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Krystallisirbare Salze (465).

Nitrosodiäthyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_6(NO)N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthyl-α-naphtylamin durch Natriumnitrit in Eisessiglösung (460). — Goldrothe Schuppen, Schmp. 165°. In Aether, Alkohol, Benzol leicht löslich.

2·1-Nitronaphtylamin, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$. Entsteht aus 2-1-Nitroacetnaphtalid durch Verseifung mit alkoholischem Kali (466). — Rothgelbe, monokline Prismen; Schmp. 144°. Kali liefert bei längerer Einwirkung Ammoniak und 2·1-Nitronaphtol.

2·1-Nitroacetnaphtalid, $C_{10}H_6(NO_2)NH \cdot C_2H_3O$. Bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf α-Acetnaphtalid in Eisessiglösung, wobei sich zunächst Krusten einer Verbindung von 2·1- und 1·4-Nitroacetnaphtalid (zu gleichen Molekülen, durch Krystallisation nicht trennbar; Schmp. 171°) und später Nadeln des 1·4-Derivates ausscheiden. Beim Erwärmen der Doppelverbindung mit 1 Mol. Kali in alkoholischer Lösung wird nur der 1·4-Körper verseift und das 1·4-Nitronaphtylamin krystallisirt aus, während 2·1-Nitroacetnaphtalid in Lösung bleibt (468—468). — Gelbe Nadeln; Schmp. 199°. Mässig in Alkohol, leichter in Eisessig löslich. Reduction mit Zinn und Salzsäure führt zu Naphtyläthenylamidin, $C_{12}H_{10}N_2$.

2·1-Nitrodiacetnaphtalid, $C_{10}H_6(NO_2)N(C_2H_3O)_2$. Aus 2·1-Nitronaphtylamin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 140° (466). — Gelbe, trikline Prismen. Schmp. 115°. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entsteht das bei 199° schmelzende Monoacetylderivat.

1·4-Nitronaphtylamin. Entsteht aus 1·4-Nitroacetnaphtalid durch Verseifung mit alkoholischem Kali (467). — Orangefarbene Nadeln; Schmp. 191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich Ammoniak und 1·4-Nitronaphtol.

1·4-Nitroacetnaphtalid. Bildet sich beim Nitriren von α-Acetnaphtalid neben dem 2·1-Derivat. (s. dieses). — Gelbe Nadeln; Schmp. 190° (467). Kochen mit alkoholischem Kali liefert α-Nitronaphtol und Essigsäure.

1·4-Nitrobenznaphtalid, $C_{10}H_6(NO_2)NH \cdot C_7H_5O$. — Lange Prismen; Schmp. 224°.

1·4-Nitrodiacetnaphtalid, aus 1·4-Nitronaphtylamin und Essigsäureanhydrid bei 140° (466). — Gelbe Nadeln; Schmp. 144°. Kochen mit alkoholichem Ammoniak giebt das bei 190° schmelzende Monoacetylprodukt.

1·4'-Nitronaphtylamin, entsteht aus 1·4'-Dinitronaphtalin durch partielle Reduction mit Schwefelammonium (469) und aus Acetyl 1·4'-1'-Nitronaphtylaminsulfonsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1171). — Rothe, glänzende Nadeln; Schmp. 118—119°. Mit Aethylnitrit entsteht α-Nitronaphtalin. — Sulfat sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1·4'-1'-Nitronaphtylaminsulfonsäure, $C_{10}H_5(NO_2)(NH_2)SO_3H$. Entsteht aus ihrem Acetylderivat durch Kochen mit verdünnter Alkalilauge (1171). Wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren in fast farblosen Nadeln abgeschieden. Mit Alkalien bildet sie rothgefärbte, schön krystallisirende Salze. Durch Reduction entsteht die entsprechende Naphtylendiaminsulfonsäure.

Acetylderivat, $C_{10}H_5(NO_2)(NH\cdot C_2H_3O)SO_3H$. Durch Nitriren des Acetylproduktes der Naphtionsäure (1171). — Gelbliche Nadeln. Bildet ein beständiges, aus Wasser in gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz, $C_{10}H_5(NO_2)(NH\cdot C_2H_3O)(SO_3\cdot NH_4)$. Beim Kochen des Acetylproduktes mit verdünnter Schwefelsäure wird ausser der Acetylgruppe auch die Sulfogruppe abgespalten und man erhät das Sulfat des 1-4'-Nitronaphtylamins.

1-3-4-Bromnitronaphtylamin, $C_{10}H_5\cdot Br(NO_2)\cdot NH_2$. Bildet sich aus 1-3-4-Bromnitroacetnaphtalid durch alkoholisches Ammoniak (oder Kali) (467). — Orangefarbene Krystalle; Schmp. 200°. Concentrirte Bromwasserstoffsäure liefert bei 130° 1-3-4-Tribromnaphtalin. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure.

1-3-4-Bromnitroacetnaphtalid, $C_{10}H_5\cdot Br(NO_2)NH\cdot C_2H_3O$. Dargestellt aus 1-4-Bromacetnaphtalid durch concentrirte Salpetersäure in Eisessiglösung bei 60—70° (467, 470). — Hellgelbe Nadeln. Schmp. 229°. Kochen mit Natronlauge liefert Ammoniak und Bromnitronaphtol. Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak giebt Bromnitronaphtylamin. Reduction mit Zinnchlorür führt zu Bromnaphtyläthenylamidin, $C_{12}H_9BrN_2$.

3-1-4-Bromnitronaphtylamin. Aus seinem Acetylderivat durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (471). — Orangefarbene Nadeln; Schmp. 197°.

3-1-4-Bromnitroacetnaphtalid. Entsteht beim Bromiren von 1-4-Nitroacetnaphtalid 471). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 225°.

1-3-4-Jodnitroacetnaphtalid, $C_{10}H_5J(NO_2)NH\,C_2H_3O$. Dargestellt durch Nitriren von 1-4-Jodacetnaphtalid in Eisessig bei 70—80° (471). — Gelbe Nadeln; Schmp. 235—236°. Kochen mit Kali liefert Jodnitronaphtol.

1-3-4-Dinitronaphtylamin, $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$. Aus seinem Acetyl- oder Benzoylderivat durch alkoholisches Ammoniak bei 140—160° (467, 472, 530) oder durch Schwefelsäure (474); ferner aus Dinitro-α-naphtol mit alkoholischem Ammoniak bei 190—200° (473). — Citronengelbe Nadeln; Schmp. 235°. Wenig in heissem Wasser löslich, nicht in kaltem, leicht in Alkohol (475). Wässriges Kali zerlegt schon in der Kälte in Dinitro-α-naphtol und Ammoniak. Aethylnitrit liefert 1—3-Dinitronaphtalin. Mit Säuren keine Salze.

Dinitroacetnaphtalid, $C_{10}H_5(NO_2)_2NH\cdot C_2H_3O$. Dargestellt durch Nitriren von α-Acetnaphtalid in Eisessiglösung und Fällen mit Wasser (466, 467). Bildet sich ferner beim Umkrystallisiren von Dinitrobenzoylnaphtalid aus Eisessig (475). — Gelbliche Nadeln; Schmp. 247°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig. Kochen mit Natronlauge giebt Dinitro-α-naphtol, Ammoniak und Essigsäure.

Trinitro-α-naphtylamin, $C_{10}H_4(NO_2)_3NH_2$. Aus dem Aethyläther des Trinitro-α-naphtols mit alkoholischem Ammoniak (476). — Gelbe Blättchen; schwärzt sich bei 240°. Schmelzpunkt 264°.

2-4-4'-2'-1-Tetranitronaphtylamin, $C_{10}H_3(NO_2)_4NH_2$. Aus Tetranitrobromnaphtalin (Schmp. 189°) durch Ammoniak in Benzollösung (477). — Gelbe Nadeln; Schmp. 194°. — Bei Anwendung von Anilin statt Ammoniak erhält man das entsprechende Phenyltetranitronaphtylamin, $C_{10}H_3(NO_2)_4NH\cdot C_6H_5$, orangegelbe Nadeln; Schmp. 162·5° (477.)

2-4-4'-1'-1-Tetranitronaphtylamin entsteht analog aus Tetranitrobromnaphtalin (Schmelzpunkt 245°) durch Ammoniak bei Gegenwart von Benzol (477). — Gelbe Nadeln; Schmp. 202°. — Mittelst Anilin entsteht das zugehörige Phenyltetranitronaphtylamin, dunkelrothe Nadeln; Schm. 253° (477).

B. Monoamidokörper der β-Reihe.

β-Naphtylamin, (β-Amidonaphtalin) $C_{10}H_7\cdot NH_2$. Bildet sich bei der Reduction von β-Nitronaphtalin (285) und von α-Brom-β-Nitronaphtalin (Schmelzpnnkt 131—132°) (314). Ferner aus β-Dinaphtylamin beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240° neben β-Naphtol (739), aus β-Naphtol und Ammoniak unter Druck bei 150—160° (333, 363), aus β-Naphtol durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 200—210° (364, 365) oder mit Chlorcalciumammoniak zuerst zwei Stunden auf 230—250°, dann sechs Stunden auf 270—280° (335), wobei etwas Dinaphtylamin entsteht. Durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat entsteht

neben β-Naphtylamin viel β-Acetnaphtalid (365); schliesslich wird es auch durch Einwirkung von Acetamid oder Formamid auf β-Naphtol gebildet. Es findet sich auch in dem α-Naphtylamin des Handels, aus dem es durch fractionirte Krystallisation, zunächst des Chlorhydrates, dann des Sulfates isolirt werden kann. (367).

Zur Darstellung von β-Naphtylamin aus β-Naphtol (D. R. P. 14612 vom 22. Febr. 1880) dienen drei gasdicht mit einander verbundene eiserne Autoklaven. Aus dem ersten derselben wird durch Erhitzen von starker Ammoniakflüssigkeit die berechnete Menge Ammoniak entwickelt, welches in dem zweiten Autoklaven durch Kalk getrocknet und dann in das dritte mit β-Naphtol beschickte und auf 150—160° erhitzte Druckgefäss hineingeleitet wird. Nach längerem Erhitzen nimmt der Druck in den Gefässen allmählich ab und nach 60—70 Stunden ist etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt. Man unterbricht die Reaction, zieht das nicht veränderte β-Naphtol mit Natronlauge aus und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wobei das β-Naphtylamin sich löst, nebenher entstandenes β-Dinaphtylamin aber zurückbleibt. Die Menge des letzteren hängt von der Dauer der Operation und der Erhitzungstemperatur ab (335). — Nach demselben Patent kann man auch direkt 10 Thle. β-Naphtol mit 4 Thln. Aetznatron und 4 Thln. Salmiak in einem Autoklaven 60—70 Stunden auf 150—160° erhitzen. — Ueber andere technische Darstellungsmethoden s. (335, 336, 365, 366).

Prüfung und Anwendung. Das technisch dargestellte muss den richtigen Schmelzpunkt haben und in verdünnter Salzsäure ziemlich vollständig löslich sein (Rückstand β-Naphtol und β-Dinaphtylamin). — Es dient besonders zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen. —

Eigenschaften. Glänzende, geruchlose Blättchen; Schmp. 112°; Siedepunkt 294° (368). Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Reagirt nicht auf Lakmus; die wässrige Lösung fluorescirt stark blau, die Lösungen der Salze nicht. Giebt mit Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$ u. s. w., sowie mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol bei nachherigem Zusatz von Salzsäure keine Färbungen (Unterschied von α-Naphtylamin). Salpetrige Säure giebt in saurer Lösung β-Diazonaphtalin. Längeres Erhitzen auf 280—300° bewirkt geringe Spaltung in Dinaphtylamin und Ammoniak. Zusatz von Chlorcalium, mehr noch von Chlorzink befördern diese Reaction bedeutend (335). Auch längeres Sieden mit Eisessig liefert neben Acetnaphtalid nicht unbeträchtliche Mengen von Dinaphtylamin (368). $SiCl_4$ giebt einen Körper $SiCl_2(NH\cdot C_{10}H_7)_2$ (369). — Mit Benzoïn entsteht das β-Naphtylbenzoïn, $C_6H_5\cdot C(N\cdot C_{10}H_7)C_6H_5\cdot CH\cdot OH$. Schmp. 130° (632).

Salze. $C_{10}H_9N\cdot HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_9N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. — $C_{10}H_9N\cdot HNO_3$ und $(C_{10}H_9N)_2H_2SO_4$, in Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. Das Sulfat ist schwerer löslich in Wasser als das der α-Verbindung. — Pikrat, gelbe Nadeln; Schmp. 195° (368).

Tetrahydro-β-Naphtylamin, $C_{10}H_{11}\cdot NH_2$.

Dargestellt durch Reduction von β-Naphtylamin mittelst Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung analog der α-Verbindung (s. d.). Zur Trennung von unverändertem Ausgangsprodukte wird die starke Basicität des neuen Körpers benutzt, indem man durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base das Carbonat ausfällt. Ausbeute 30—40 % des angewandten Naphtylamins (370).

Eigenschaften. Farblose, in reinem Zustande nicht fluorescirende Flüssigkeit von intensiv ammoniakalischem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedepunkt 162° bei 36 Millim. Druck; bei 710 Millim. siedet es nicht ganz ohne Zersetzung bei 249·5°. Spec. Gewicht = 1·031 bei 16°. Färbt sich an der Luft bräunlich; der Dampf verursacht starkes Kratzen im Schlunde. In den organischen Lösungsmitteln leicht, in heissem Wasser schwieriger, in kaltem noch weniger, in Natronlauge fast nicht löslich. Zieht sehr lebhaft Kohlensäure an, reagirt gegen Lakmus stark alkalisch. Setzt schon in der Kälte Ammoniak aus

seinen Salzen momentan in Freiheit. Besitzt keine reducirenden Eigenschaften. Es wirkt stärker mydriatisch als Atropin, aber seine Wirkungsweise ist von derjenigen der Tropeïne verschieden (372).

Mit Schwefelkohlenstoff entsteht schon bei 0° mit explosionsartiger Heftigkeit das tetrahydronaphtylsulfocarbaminsaure Tetrahydronaphtylamin (371). Dem Diazobenzolchlorid gegenüber verhält es sich analog wie Dimethylamin oder Aethylamin (während das Tetrahydro α-Naphtylamin damit Farbstoffe liefert) (372).

Nach den angeführten Reactionen verhält sich das Tetrahydro-β-Naphtylamin ganz wie ein Körper der Fettreihe. Völlig ohne Analogon ist sein Verhalten gegen salpetrige Säure. Weder erfolgt hier eine Diazotirung, noch die Bildung eines alkoholartigen Körpers, sondern es lässt sich vielmehr das salpetrigsaure Salz darstellen, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt und mit Wasser Tage lang ohne Zersetzung gekocht werden kann (370). —

Da Brom nicht addirt wird, so befinden sich die eingetretenen vier Wasserstoffatome sehr wahrscheinlich an demselben Kern (361, 372). Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Orthohydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}_{COOH}$, woraus der Schluss folgt, dass die vier in das β-Naphtylamin eingetretenen Wasserstoffatome in den stickstoffhaltigen Benzolkern eingetreten sind (372).

Salze. Dieselben sind in Wasser ziemlich löslich und krystallisiren meist gut. — $C_{10}H_{13}N\cdot HCl$. Silberweisse, glänzende Tafeln. Schmp. 237°. — $(C_{10}H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Prachtvoll atlasglänzende, orangegelbe Prismen. — $C_{10}H_{13}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Glänzende, goldgelbe Nadeln. — $(C_{10}H_{13}N)_2H_2SO_4$. Prismen. — $(C_{10}H_{13}N)H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Prismen. — $C_{10}H_{13}N\cdot HNO_2$. Seideglänzende Nadeln; Schmp. 160°. Gegen siedendes Wasser durchaus beständig. Carbonate und andere Salze s. (370).

Neuere Literatur s. Ber. 1889, pag. 767, 777, 1295.

a) In der Amidgruppe substituirt.

Alkylderivate des β-Naphtylamins.

Dimethyl-β-Naphtylamin, $C_{10}H_7N(CH_3)_2$. Durch Erhitzen von β-Naphtylamin und Trimethylamin auf 200°, wobei es nicht ganz rein erhalten wird. In reinem Zustande entsteht es durch Destillation des Trimethyl-β-Naphtylammoniumhydroxyds (386). — Krystallinisch; Schmp. 46°, Siedep. 305°. Salze sehr leicht löslich, mit Ausnahme des Platinsalzes, $(C_{12}H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$.

Trimethyl-β-naphtylammoniumhydroxyd, aus dem Jodid durch Silberoxyd; krystallinisch. Schon beim Kochen der wässrigen Lösung, glatt bei der Destillation, zerfällt es in Dimethyl-β-naphtylamin und Methylalkohol. — Das Jodid, $C_{10}H_7N(CH_3)_3J$, entsteht aus rohem Dimethylnaphtylamin mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol. Atlasglänzende, dünne Blätter. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, in der Hitze sehr leicht (386).

Aethyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7NH(C_2H_5)$. Erstarrt nicht in Kältemischung, siedet unzersetzt. $C_{12}H_{13}N\cdot HCl$. Blätter; Schmp. 235° (387). —

Nitrosoprodukt, $C_{10}H_7N(C_2H_5)(NO)$. Schmp. 56° (424). Liefert beim Erwärmen mit Anilin und Essigsäure Benzolazoäthylnaphtylamin, $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH(C_2H_5)$. Analog wirken o- und p-Toluidin und Amidoazobenzol, aber nicht Methylamin, Anilinsulfonsäuren und Phenylhydrazin (481). Durch Einwirkung verdünnter, alkoholischer Salzsäure entsteht aus der Nitrosoverbindung zunächst (ebenso wie in der α-Reihe) die p-Nitrosobase, grüne Prismen; Schmp. 120—121°, dann aber bei weiterer Einwirkung eine Base, $C_{12}H_{10}N_2$, das Aethenyl-1-2-naphtylendiamin (s. d.) (424, 480).

Phenyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot NH(C_6H_5)$. Bildet sich beim Erhitzen von β-Naphtol mit Anilin oder salzsaurem Anilin, mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink (333, 363, 364).

Darstellung nach FRIEDLÄNDER (381) durch 9stündiges Erhitzen von 1 Mol. β-Naphtol mit 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Chlorcalcium auf 280°. Das Reactionsprodukt wird zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um es von Anilin und β-Naphtol zu befreien. Ausbeute fast 99§ der Theorie.

Nadeln; Schmp. 108°; Siedep. 395—395·5° (388). In den organischen Lösungsmitteln in der Kälte mässig, in der Hitze leicht löslich. Die Lösungen fluoresciren blau.

Umwandlungen. Concentrirte Salzsäure spaltet bei 240° in Anilin und β-Naphtol (380, 381). — Concentrirte Schwefelsäure liefert bei 100° eine Trisulfonsäure (380). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Phtalsäure. — Brom in Eisessiglösung erzeugt ein Dibromderivat, $C_{16}H_{11}Br_2N$, Nadeln vom Schmp. 140°, und ein Tetrabromderivat, $C_{16}H_9Br_4N$, Nadeln vom Schmp. 198° (380). — Durch Einwirkung von Isoamylnitrit in Benzollösung entsteht das Nitrosophenyl-β-naphtylamin, gelbe Prismen; Schmp. 93° (380), welches durch alkoholische Salzsäure unter Wasserabspaltung in Naphtophenazin übergeht (480). — Salpetersäure (spec. Gew. 1·32) in Eisessig liefert ein Mononitroderivat, $C_{16}H_{12}(NO_2)N$, Schmp. 85° und ein Dinitroderivat, $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$, Schmp. 192—195° (380). — Mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Chlorzink entsteht ein grüner Farbstoff (380). — Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr bildet sich Phenylnaphtylcarbazol (389).

Salze. $C_{16}H_{13}N \cdot HCl$. Krystallpulver, durch Wasser zerlegt. — Pikrat, $C_{16}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln, an feuchter Luft zersetzt (380).

Benzoyl-phenyl-β-naphtylamin, $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} \Big\rangle N$. Aus Phenyl-β-naphtylamin und Benzoylchlorid (1095). — Glänzende Nadeln; Schmp. 147—148°. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird Benzoësäure quantitativ erhalten; die secundäre Base verharzt jedoch dabei. Mit PCl_5 entsteht das einfach gechlorte Produkt $C_{23}H_{16}ClNO$. Krystalle; Schmp. 152°. Auch hier wird durch alkoholisches Kali Benzoësäure quantitativ abgespalten, der Rest aber verharzt (1095).

Dinitro-β-naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot (NH:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$. Entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol (Schmp. 72°) auf β-Naphtylamin. — Zinnoberrothe Säulen; Schmp. 169·5° (482). — Schwefelammonium reducirt zu Nitroamidophenyl-β-naphtylamin. Schmp. 195°. Essigsäureanhydrid erzeugt aus letzterem ein Acetylprodukt, $C_{18}H_{15}N_3O_3$, Schmp. 200°, welches beim Schmelzen Wasser abspaltet unter Bildung von

Nitrophenylaethenylamido-β-naphtylamin, Nadeln; Schmp. 162°. — Durch Salpetrige Säure entsteht aus dem Nitroamidokörper das Nitroazoimidophenyl-β-naphtylamin, Nadeln; Schmp. 203—204°. Daraus folgt, dass die in o-Stellung zu NH befindliche NO_2 Gruppe durch Schwefelammonium reducirt wird (482).

o-Tolyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7NH(C_6H_4 \cdot CH_3)$. Aus 1 Mol. β-Naphtol, 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium durch 9stündiges Erhitzen auf 280° (381). (Ausbeute 80§ der Theorie). — Blättchen (aus Ligroin); Schmp. 95—96°. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 240° spaltet in o-Toluidin und β-Naphtol. — Pikrat. Schmp. 110°. — Benzoylverbindung. Schmp. 117—118°.

p-Tolyl-β-naphtylamin entsteht analog aus p-Toluidin. (Ausbeute 92.7§ der Theorie) (365, 381). — Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 102—103°; Conc. Salzsäure giebt bei 240° β-Naphtol und p-Toluidin. — Acetylverbindung. Schmp. 85°. — Benzoylverbindung. Schmp. 139° — Brom in Schwefelkohlenstofflösung erzeugt Tetrabromtolylnaphtylamin, $C_{17}H_{11}Br_4N$. Seideglänzende Nadeln, Schmp. 168—169° (381).

Benzal-β-naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Aus Benzaldehyd und β-Naphtylamin in heisser alkoholischer Lösung (633). — Schmp. 102—103°.

β-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$. Nebenprodukt bei der technischen Darstellung des β-Naphtylamins. Entsteht durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak (333), mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (334, 335), mit Chlorcalciumammoniak bei 260—280° (365) und in bedeutender Menge durch Erhitzen mit Natriumacetat und Salmiak auf 270°, wobei sich zunächst Acetnaphtalid bildet, welches dann weiter auf das β-Naphtol einwirkt (336). Ferner entsteht es aus β-Naphtylamin beim Erhitzen für sich auf 280—300°, durch Kochen mit Eisessig (neben Acetnaphtalid) (368), durch Kochen mit Benzoësäure (413), durch Erhitzen auf 170—190° im Salzsäurestrom (484), mit Chlorcalciumammoniak auf 260—280° (365) und mit β-Naphtol und Chlorcalcium bei 270—280° (335).

Zur Reinigung wird das Rohproduct der Destillation unterworfen und dabei die ersten, noch etwas Naphtalin enthaltenden Antheile gesondert aufgefangen. Das hellgelbe, zunächst ölige, aber rasch erstarrende Destillat wird durch Krystallisation aus siedendem Benzol rein erhalten (1120).

Silberglänzende Blättchen; Schmp. 171°; Siedep. 471° (corr.). Wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und Benzol löslich. Die Lösungen fluoresciren intensiv blau. Conc. Salzsäure spaltet bei 240° quantitativ in β-Naphtylamin und β-Naphtol (485). Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Chlorzinkammoniak und Salmiak auf 370° wird viel β-Naphtylamin gebildet (485).

Pikrat, $C_{20}H_{15}N \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothbraune Nadeln; Schmp. 164—165°.

Methyl-β-dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2N \cdot CH_3$. Aus β-Dinaphtylamin und Jodmethyl bei 150° (1120).

Nahezu farblose Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 139—140°. Destillirt unzersetzt. In kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether etwas, in der Wärme ziemlich leicht löslich. Löst sich in Ligroin fast nicht. Fluorescirt besonders in alkoholischer Lösung stark blauviolett. Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser zersetzt.

Aethyl-β-dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$ (1120). Nadeln; Schmp. 231°.

β-Dinaphtylcarbaminsäuremethylester, $(C_{10}H_7)_2NCO \cdot O \cdot CH_3$. Durch 2½ stündiges Erhitzen von β-Dinaphtylamin mit Chlorameisensäureester auf 150—160° (1120).

Krystallinische Warzen, aus Benzol mit ½ Mol. Krystallbenzol, welches bei 94° entweicht; Schmp. 113—114°. Destillirt fast unzersetzt. In Alkohol, Aether, Benzol in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht löslich.

Acetylverbindung, $(C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. Schmp. 114—115°.

Benzoylverbindung, $(C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot C_6H_6$. Nadeln oder Pulver; Schmp. 173° (1095—1114). Bei der Verseifung tritt Verharzung ein, während die Benzoësäure quantitativ abgeschieden werden kann. PCl_5 liefert die zweifach gechlorte Verbindung $(C_{10}H_6Cl)_2 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln; Schmp. 203°.

Nitroso-β-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2N \cdot NO$. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Mischung von β-Dinaphtylamin mit Alkohol und conc. Schwefelsäure (1120).—Farblose Nadeln (aus Benzol); Schmp. 139—140°. In Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich.

Tetrabrom-β-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}Br_4N$. Durch Bromiren in Eisessiglösung mit 4 Mol. Brom (1120).

Lange, farblose, verfilzte Nadeln; Schmp. 245—246°. In Aether und Ligroin fast nicht, in Alkohol und Eisessig wenig löslich, ziemlich leicht in warmem Benzol und Cumol.

Octobrom-β-Dinaphtylamin. Durch Eintragen von fein gepulvertem β-Dinaphtylamin in die mehr als achtmal molekulare Menge bromaluminiumhaltiges Brom (1120).

Feine, farblose Nädelchen; Schmp. oberhalb 300°. In Aether und Ligroin fast nicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig auch beim Erhitzen nur wenig, in siedendem Cumol ziemlich leicht, in siedendem Nitrobenzol leicht löslich.

Dinitro-β-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$. Aus β-Dinaphtylamin und dem gleichen Gewicht conc. Salpetersäure in Eisessiglösung (486, 1120).

Gelbrothe Nadeln bis feine Prismen. Schmp. 224—225°. In Alkohol und Aether wenig, in siedendem Benzol etwas mehr, in siedendem Cumol leicht löslich.

Tetranitro-β-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$ (1120). Krystallinische Körner; Schmp. 285—286°.

Ein wenig gut characterisirtes Hexanitroderivat liefert mit Metallsalzen hellgefärbte, meist nicht lösliche Salze (1120).

Durch vorsichtiges Nitriren des Benzoyl-β-dinaphtylamins entsteht das

Benzoyl-o-nitro-β-dinaphtylamin, $C_{27}H_{18}(NO_2)NO$ (1120). Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in gelben, durchsichtigen Prismen von Schmp. 95°; aus Alkohol in schwach gelben, strahligen Krystallwarzen vom Schmp. 168°.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Anhydrobase, das

Benzenyl-naphtylnaphtylenamidin, $\begin{matrix} C_{10}H_7-N \\ C_{10}H_6-N \end{matrix}\!\!>\!C-C_6H_5$. Krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten; Schmp. 113—114°. Aus Aether und Alkohol, in denen es leicht löslich, krystallisirt es in rosettenförmig angeordneten Nadeln; Schmp. 163°. Sublimirt in farblosen Blättchen; destillirt fast unzersetzt (1120).

Oxydinaphtylamin, $NH\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!O$. Bildet sich beim Erhitzen von Thiodinaphtylamin mit Kupferoxyd auf 250—280° (804). — Citronengelbes Krystallpulver; Schmp. 301°. Nicht unzersetzt destillirbar. —

Acetylderivat, $N(C_2H_3O)\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!O$. Durch Erhitzen von Oxydinaphtylamin mit Acetylchlorid und Cumol. Schmp. 235°.

Thiodinaphtylamin, Imidonaphtylsulfid, $NH\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!S$. Entsteht durch 10stündiges allmähliches Erhitzen von 10 Thln. β-Dinaphtylamin mit 2.4 Thln. Schwefel auf 250° (804). Ferner durch Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf β-Dinaphtylamin (neben geringen Mengen eines Isomeren vom Schmp. 303°) (1131), sowie in untergeordneter Menge bei Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf β-Dinaphtylamin (1131). Es bildet sich auch beim Erhitzen der Dithio-β-dinaphtylamine mit Anilin (1131). — Schwach gelbgrüne Nadeln. Schmp. 236°. In Aether und Eisessig löslich, leicht in siedendem Benzol. In conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Bei der Destillation mit Kupferpulver entsteht Dinaphtylcarbazol, mit Kupferoxyd auf 250° Oxydinaphtylamin.

Pikrat. Dunkle Blättchen oder gelbe Nadeln; Schmp. circa 265°.

Acetylderivat. Glänzende Nadeln; Schmp. 211°. Entsteht auch aus dem blättrigen Dithio-β-dinaphtylamin aus Essigsäureanhydrid (1131).

Dithio-β-dinaphthylamin, $S_2\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!NH$.

a) Blättrige Modification. Entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf β-Dinaphtylamin in Benzollösung (1131.) — Messinggelbe, glänzende Blättchen; Schmp. 205°. In Alkohol, Aether, Eisessig, selbst in der Siedehitze nur spurenweise löslich. In siedendem Benzol sehr wenig, besser in Schwefelkohlenstoff löslich. Beim Kochen mit Cumol, Petroleum, besonders rasch mit Anilin liefert es unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thio-β-dinaphtylamin (Schmp. 236°). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylthio-β-dinaphtylamin (Schmp. 211°).

b) Stäbchen bildende Modification. Entsteht in sehr geringer Menge bei der Darstellung des isomeren Körpers (1131). — Kleine, rothgelbe Stäbchen; Schmp. 220°. In Alkohol, Aether und Eisessig fast unlöslich. In Schwefelkohlenstoff, und namentlich in Benzol schwer löslich, doch etwas reichlicher als der isomere blättrige Körper. Beim Kochen mit Anilin entsteht auch hier Thio-β-dinaphtylamin Schmp. 236°).

Monothio-β-tetranaphtyldiamin, $S(C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$ (?). Entsteht zuweilen in geringer Menge bei Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf β-Dinaphtylamin (1131). — Dunkelgelbe Krystallwärzchen; Schmp. 307°.

α-β-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$. Dargestellt durch achtstündiges Erhitzen gleicher Theile α-Naphtylamin und β-Naphtol mit dem doppelten Gewichte Chlorcalcium auf 280°, nicht aber aus β-Naphtylamin und α-Naphtol unter denselben Bedingungen (335). — Prismen; Schmp. 110—111°; im Vacuum destillirbar. Reichlich in warmem Benzol, Aether und Alkohol, weniger in Ligroïn löslich.

Pikrat, $(C_{10}H_7)_2NH \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Schmp. 172—173°. — Acetylderivat, $(C_{10}H_7)_2N \cdot C_2H_3O$. Schmp. 125°.

Säurederivate des β-Naphtylamins.

Formonaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH(CHO)$. Entsteht aus β-Naphtylamin und Ameisensäureester in alkoholischer Lösung (199); dargestellt durch Kochen von β-Naphtylamin mit Ameisensäure (368). — Blättchen; Schmp. 129°. In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Aether weniger, in heissem Wasser schwer löslich.

Acetnaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$. Dargestellt durch 12stündiges Sieden von β-Napthylamin mit $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig. Das gleichzeitig entstehende β-Dinaphtylamin ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich (368); entsteht ferner reichlich beim Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat und Eisessig auf 270—280° (364, 365, 336). — Glänzende Blättchen; Schmp. 132°. Verdünnte Säuren spalten bei Siedehitze leichter als verdünnte wässrige Alkalien (336). — Salpetersäure liefert das bei 123,5° schmelzende 1-2-Nitroacetnaphtalid (s. d.).

Tetrahydroacetnaphtalid, $C_{10}H_{11}NH(C_2H_3O)$. Aus Tetrahydro-β-naphtylamin und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Benzollösung (370). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Benzol); Schmp. 107,5°.

Thioacetnaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. Entsteht durch Zusammenschmelzen von (5 Thln.) β-Acetnaphtalid mit (3 Thln.) Phosphorpentasulfid (1130). — Nadeln oder tafelförmige Krystalle; Schmp. 145—146°. Rothes Blutlaugensalz oxydirt in alkalischer Lösung zu

Aethenylamidonaphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C \cdot CH_3$ (1130). Glänzende Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 81°. Unzersetzt destillirbar. — Geruch schwach aromatisch. Erhitzen mit alkoholischem Kali spaltet in ein Amidonaphtylmercaptan und Essigsäure.

Pt-Salz. Gelbe, mikroskopische Nadeln.

Phenylacetnaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5)(C_2H_3O)$. Aus Phenyl-β-naphtylamin und Essigsäureanhydrid (380). — Krystalle; Schmp. 93°.

p-Tolylacetnaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_2H_3O)$. Aus p-Tolyl-β-naphtylamin und Essigsäureanhydrid (381). — Nadeln; Schmp. 85°.

Acetyl-β-β-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2N(C_2H_3O)$. Aus β-β-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (335). — Nadeln; Schmp. 114—115°.

Acetyl-α-β-Dinaphtylamin. Aus α-β-Dinaphtylamin und Acetylchlorid. — Dicke Nadeln; Schmp. 124·5—125° (335).

Naphtylamidoacetnaphtalid, Glykolylnaphtalid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Durch Schmelzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. β-Napthylamin. — Hellgelbe Blättchen; Schmp. 170° (199).

Naphtylurethan, Naphtylcarbaminsäureäthylester, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Aus Chlorameisensäureester und β-Naphtylamin (199). — Nadeln; Schmp. 73°.

Naphtylthiourethan, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$. Durch Einwirkung von Alkohol auf β-Naphtylsenföl bei 130° (197—199). — Prismen; Schmp. 96—97°. In Alkalien löslich, durch Säuren wieder abgeschieden. — $Ag \cdot C_{13}H_{12}NSO$. Durch Fällen mit alkoholisch ammoniakalischer Silberlösung.

Naphtylharnstoff, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot NH_2$. Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem β-Naphtylamin auf 150° (199). — Verfilzte Nadeln; Schmp. ca. 287°.

β-Napthylsemicarbazid, $C_{10}H_7NH \cdot NHCO \cdot NH_2$. Aus salzsaurem β-Naphtylhydrazin und 2 Mol. Harnstoff bei 140° (1127). — Dünne Blättchen; Schmp. 225°.

Naphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Durch längeres Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem β-Naphtylamin auf 100° (199). — Rhombische Blättchen; Schmp. 180°. Schwer löslich.

s-Dinaphtylharnstoff, $CO(NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Durch Kochen von β-Carbodinaphtylimid mit wässrigem Alkohol, durch Kochen von β-Dinaphtylthioharnstoff mit Alkohol und Quecksilberoxyd (429) und aus β-β-Dinaphtylhydroxamsäure durch längeres Kochen mit Wasser (938). — Nadeln; Schmp. 293°.

s-Dinaphtylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Aus Schwefelkohlenstoff und β-Naphtylamin in siedender alkoholischer Lösung. — Blätter; Schmp. 198°. (corrg. 203°) (199, 521).

β-Naphtylimidonaphtylcarbaminthiomethyläther, $(C_{10}H_7)N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N(C_{10}H_7)H}{\diagdown S \cdot CH_3}$. Aus β-Dinaphtylthioharnstoff und Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol (521). — Nadeln; Schmp. 110°. Die entsprechenden Aethyl- und Propylbasen, sowie das β-Naphtylimidonaphtylcarbaminthioäthylen werden analog erhalten (521).

β-Dinaphtylsulfhydantoïn, $C\begin{matrix} = N(C_{10}H_7) \\ \diagdown N(C_{10}H_7) \cdot CO \\ \diagdown S \text{———} CH_2 \end{matrix}$. Aus β-Dinaphtylthioharnstoff und Monochloressigsäure (521). — Blättchen; Schmp. 174°.

Tetrahydronaphtylthiocarbaminsaures-β-Tetrahydronaphtylamin,

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH(C_{10}H_{11})}{\diagdown SH, NH_2 \cdot (C_{10}H_{11})}.$$

Durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen von Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und β-Tetrahydronaphtylamin (2 Mol.) in Kältemischung. — Glänzende Nadeln; Schmp. 142°. — Erhitzen mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzlösungen liefert Schwefelmetall und β-Tetrahydronaphtylsenföl (wie die aliphatischen Sulfocarbaminate) (370.)

Tetrahydrodinaphtylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_{10}H_{11})_2$. Durch Kochen des vorhergehenden Körpers mit Alkohol. — Nädelchen; Schmp. 166,5° (370).

Tetrahydronaphtylphenylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH(C_{10}H_{11})}{\diagdown NH(C_6H_5)}$. Aus β-Tetrahydronaphtylamin und Phenylcyanat in ätherischer Lösung unter starker Kühlung. — Nadeln; Schmp. 165,5° (370).

Phenyldinaphtylharnstoff, $(C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus β-Dinaphtylamin und Phenylcarbamid (487). — Nadeln; Schmp. 179°.

Phenylnaphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Phenylsenföl und β-Naphtylamin (197). — Silberglänzende Blättchen; Schmp. 157°. Conc. Salzsäure spaltet bei 140° in Anilin, β-Naphtylamin, Phenylsenföl und β-Naphtylsenföl.

Tetrahydrophenylnaphtylthioharnstoff, $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH(C_{10}H_{11})}{\diagdown NH(C_6H_5)}$. Aus Tetrahydronaphtylamin und Phenylsenföl in ätherischer Lösung unter guter Kühlung. (370). — Prismen; Schmp. 161°.

Methylphenylnaphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C \cdot SN(C_6H_5)(CH_3)$. Aus Methylanilin und β-Naphtylsenföl (487). — Nadeln; Schmp. 127°.

o-Tolylnaphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$. Aus β-Naphtylamin und o-Tolylsenföl (197, 198). — Schmp. 193—194°. Conc. Salzsäure spaltet in β-Naphtylamin, o-Toluidin, β-Naphtylsenföl und o-Tolylsenföl.

p-Tolylnaphtylthioharnstoff. Aus β-Naphtylamin und p-Tolylsenföl (197, 198). — Schmp. 163—164°. Verhalten gegen Salzsäure analog dem der o-Verbindung.

Phenäthylnaphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH(C_6H_4 \cdot C_2H_5)$. Aus Phenäthylamin und β-Naphtylsenföl (198). — Blättchen; Schmp. 158—159°. Siedende conc. Phosphorsäure spaltet in Phenäthylamin, β-Naphtylamin, Phenäthylsenföl und β-Naphtylsenföl.

Phenisobutylnaphtylthioharnstoff, $C_{10}N_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH(C_6H_4 \cdot C_4H_9)$. Aus Amidoisobutylbenzol und β-Naphtylsenföl (198). — Blätter; Schmp. 160° (?). Wird von Phosphorsäure analog der vorigen Verbindung gespalten.

Carbodinaphtylimid, $C(N \cdot C_{10}H_7)_2$. Aus β-Dinaphtylthioharnstoff und Quecksilberoxyd in Benzollösung (429). — Körner; Schmp. 145—146°.

Naphtylsenföl, $C_{10}H_7 \cdot N \cdot CS$. Aus β-Dinaphtylthioharnstoff durch Phosphorsäureanhydrid (199). — Nadeln; Schmp. 62—63°.

Naphtylrhodanid, $C_{10}H_7S \cdot CN$. Aus Blei-β-Thionaphtol durch Chlorcyan (488). — Schmp. 35°. Beim Destilliren vollständig zersetzt.

Oxalylamido-βNaphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C - C{<}^{N}_{S}{>}C_{10}H_6$. Entsteht aus β-Acetnaphtalid durch Erhitzen mit Schwefel (413). — Gelbe Krystallblättchen, sublimirbar. Schmelzen mit Kali giebt Oxalsäure und Amido-β-naphtylmercaptan.

Benzenylamido-β-Naphtylmercaptan, $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C - C_6H_5$. Aus β-Naphtylbenzamid und Schwefel (413). — Nadeln; Schmp. 107°.

Platinsalz, $(C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C - C_6H_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

β-Naphtylamidocrotonsäureäthylester, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C{<}^{CH_3}_{CH \cdot COOC_2H_5}$. Bildet sich durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit Acetessigester auf 100°. — Prismen; Schmp. 66° (483). — Erhitzen auf 240° führt zu einem β-Naphto-γ-oxychinaldin (s. d.) — Bei Einwirkung von β-Naphtylamin auf Acetessigester bei 150—180° bildet sich das Naphtalid der β-Naphtyl-β-amidocrotonsäure (489, 483), Schmp. 200°. Verdünnte Salzsäure zerlegt dasselbe in Naphtylamin und das Naphtalid der Acetessigsäure (ursprünglich als β-Naphtyl-β-imidobuttersäure aufgefasst).

Naphtylbenzylglycocyamin, $C_{10}H_7 \cdot NH - C(NH) - NH(C_6H_4 \cdot CO_2H)$. Aus Cyancarbimidoamidobenzoësäure und β-Naphtylamin. — Krystallinische Kügelchen (490).

Durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf β-Naphtylamin sind erhalten worden (425): Primäres β-Naphtylamidocyanurchlorid, $(CN)_3(Cl)_2(NH \cdot C_{10}H_7)$, Schmp. 154°; Secundäres β-Naphtylamidocyanurchlorid, $(CN)_3(Cl)(NH \cdot C_{10}H_7)_2$, Schmp. 178°, und Tertiäres β-Naphtylmelamin, $(CN)_3(NH.C_{10}H_7)_3$; Schmp. 209°.

α-(β-Naphtylamido-)α-cyanpropionsäureäthyläther, $CH_3 \cdot C \begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7 \\ COO \cdot C_2H_5 \\ CN \end{cases}$.

Durch längeres Kochen von α-Oxy-α-cyanpropionsäureäther mit β-Naphtylamin. — Kleine Rosetten; zersetzen sich bei 200° ohne zu schmelzen (426).

β-Naphtyl-β-imidobuttersäure, $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7N = C{<}^{CH_3}_{CH_2 - COOH}$.

Entsteht neben ihrem Naphtalid bei der Condensation von β-Naphtylamin und Acetessigester, sowie durch Kochen des Naphtalids mit 4 proc. Salzsäure (1112). Nadeln; Schmp. 92°. Durch Kochen mit conc. Salzsäure entsteht β-Naphto-γ-oxychinaldin.

β-Naphtyl-β-imidobuttersäurenaphtalid, $C_{24}H_{20}NO$. Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit Acetessigester auf 150—180° (1112).

Nadeln (aus Benzol); Schmp. 200°. In den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich.

β-Naphtylsuccinimid, $C_{10}H_7N{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4$. Aus Bernsteinsäure und β-Naphtylamin bei 200° (1119). Lange Nadeln; Schmp. 180°. Mit warmer Kalilauge entsteht daraus das Kaliumsalz der

β-Naphtylsuccinaminsäure, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot COOH$. — Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 190—192° (1119). Beim Ueberhitzen geht die Säure wieder in Naphtylsuccinimid über. Ag-Salz. Pulvriger Niederschlag.

Citrodinaphtylaminsäure, $C_3H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2H \\ (CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2 \end{cases}$. Durch Erhitzen von Citrodinaphtylamid mit conc. Ammoniak auf 170° (416). — Citronengelbe, mikroskopische Nadeln; Schmp. 172°.

Citrodinaphtylamid, $C_3H_4\begin{cases}OH \\ CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7 \\ CO\cdot N\cdot C_{10}H_7 \\ CO\end{cases}$. Bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. β-Naphtylamin auf 140—150°, aber auch bei andern Verhältnissen, so beim Schmelzen von einbasisch citronensaurem Naphtylamin, wobei keine Citromononaphtylaminsäure entsteht. — Blättchen; Schmp. 233° (416).

Citrotrinaphtylamid, $C_3H_4\begin{cases}OH \\ (CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_3\end{cases}$. Aus Citrodinaphtylamid und β-Naphtylamin bei 150—170° (416). — Mikroskopische Prismen; Schmp. 215°.

Citracon-β-naphtil, $C_5H_4O_2\cdot N\cdot C_{10}H_7$. Bildet sich durch Erhitzen von citraconsaurem β-Naphtylamin über seinen Schmelzpunkt (174°) und durch Zusammenschmelzen von (1 Mol.) Citronensäure mit (1 Mol.) β-Naphtylamin bei 170—180° (1132).

Sehr feine Nadeln; Schmp. 110°. In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig löslich.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom in Eisessiglösung entsteht

Bromcitracon-β-Bromnaphtil, $C_5H_3O_2Br\cdot N\cdot C_{10}H_6Br$. Gelbe Nädelchen (aus Aceton); Schmp. 181°. Durch Kochen mit Kalilauge (1:1) entsteht ein Bromnaphtylamin, Schmp. 79°, vielleicht identisch mit 1-2-Bromnaphtylamin (1132).

Benznaphtalid, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus β-Naphtylamin und Benzoylchlorid. — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol); Schmp. 157°. In Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich (199, 484). — PCl_5 liefert das Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid, $C_{10}H_7N{:}CCl\cdot C_6H_5$, Blätter, Schmp. 68°. Aus diesem entsteht durch Natriummalonsäureester der β-Naphtylbenzenylmalonsäureester, $C_{10}H_7\cdot N=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}}}$, Schmp. 140·5° (631).

Tetrahydrobenznaphtalid, $C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Tetrahydronaphtylamin durch Benzoylchlorid in Benzollösung. — Seideglänzende, lange Nadeln; Schmp. 150—151° (370).

Phenylbenznaphtalid, $C_{10}H_7\cdot N(N_6H_5)(CO\cdot C_6H_5)$. Aus β-Naphtylphenylamin und Benzoylchlorid. — Schmp. 136° (380).

Naphtylphtalimid, $C_6H_4\begin{matrix}<CO> \\ <CO>\end{matrix}N\cdot C_{10}H_7$. Aus β-Naphtylamin und Phtalsäureanhydrid. — Schmp. 216° (423). Durch Einwirkung von Alkali entsteht daraus die

β-Naphtylphtalaminsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH \\ CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7\end{cases}$. — Glänzende, quadratische Tafeln; bei 200° in Wasser und Naphtylphtalimid zerfallend.

Aldehydderivate des β-Naphtylamins.

Furfuronaphtalin, $C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot C_4H_3O$. Aus Furfurol und β-Naphtylamin (491). — Blättchen; Schmp. 85°. — $C_{15}H_{11}NO\cdot HCl$. Goldgelbe Nadeln.

b) Im Kern substituirt.

Halogenderivate.

1-2-Bromnaphtylamin, $C_{10}H_6\cdot BrNH_2$. Durch Verseifung von 1-2-Bromacetnaphtalid mit Kali (199). Vielleicht ist damit ein aus Bromcitracon-β-Bromnaphtil durch Kali erhaltenes Bromnaphtylamin identisch (1132). — Nadeln; Schmp. 63° (199). 79° (1132). In Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Aether weniger, in heissem Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf flüchtig. Keine basischen Eigenschaften. Durch Eliminirung der NH_2 Gruppe entsteht α-Bromnaphtalin. Oxydation mit Salpetersäure liefert Phtalsäure (492).

1-2-Bromacetnaphtalid, $C_{10}H_6 \cdot BrNH(C_2H_3O)$. Durch Bromiren von β-Acetnaphtalid (199). — Nadeln; Schmp. 134—135°.

1-3-Bromnaphtylamin. Aus 1-3-Bromnitronaphtalin (Schmp. 131—132°) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (471). — Nadeln; Schmp. 71·5°. — Austausch der Amidogruppe gegen Brom giebt 1-3-Dibromnaphtalin.

Durch Essigsäureanhydrid entsteht das 1-3-Bromacetnaphtalid; Schmp. 186·50.

Dibrom-β-naphtylamin, $C_{10}H_5Br_2 \cdot NH_2$. Aus seinem Acetylderivat (Schmp. 221 bis 222°) durch Kochen mit Kalilauge (471). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 105°. Oxydation liefert α-Bromphtalsäure. — Das zugehörige Acetylderivat entsteht aus 1-3-Bromacetnaphtalid durch Brom in Essigsäurelösung. Nadeln; Schmp. 221—222°.

Ein anderes Dibrom-β-naphtylamin entsteht bei Einwirkung von Brom auf Diazoderivate des β-Naphtylamins (493, 494). — Nadeln; Schmp. 121°. — Acetylderivat. Schmp. 108°.

Tetrabromacetnaphtalid, $C_{10}H_3Br_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Durch Erwärmen von Bromacetnaphtalid mit Brom in Eisessiglösung (492). Sehr kleine Nadeln; Schmp. 138°. Durch Kali nicht verseift.

Sulfoderivate.

2-3'-(?)Naphtylaminsulfonsäure, Brönner'sche Säure (auch als β-β-Säure bezeichnet) $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$. Entsteht durch Erhitzen von β-Naphtol-β-monosulfosaurem Salz (Schäffer'sches Salz) (495) mit Ammoniak auf 180° (496, 501), ferner neben andern Säuren beim Erhitzen von β-Naphtylamin mit 3—4 Thln. conc. Schwefelsäure auf 140° (497), sowie bei 6stündigem Sulfuriren bei 100 bis 105° (498, 499). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Mol. β-Naphtylamin mit 1 Mol. Schwefelsäure auf 200—210° (502). (Vergl. auch Schultz, Steinkohlentheer, 1886, pag. 516).

Seideglänzende Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser äusserst schwer löslich. Die wässrige Lösung fluorescirt blau. Beim Austausch der NH_2 Gruppe gegen Chlor erhält man die 2-3'-Chlornaphtalinsulfonsäure, deren Chlorid bei 108·5—109·5° schmilzt. Weitere Einwirkung von PCl_5 liefert 2-3'-Dichlornaphtalin (Schmp. 136°) (500).

Die meisten Salze krystallisiren in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln oder Blättern, sind in Wasser schwer löslich und liefern bei starkem Erhitzen β-Naphtylamin. $K \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3 + H_2O$. — $Na \cdot A^* + 2H_2O$. — $Ag \cdot A^* + H_2O$. Krystallinisches Pulver. — $NH_4 \cdot A^* + H_2O$. Auf 180° erhitzt giebt es Ammoniak ab und freie Sulfosäure bleibt zurück. — $Ba \cdot A^*_2 + 6H_2O$. — $Ca \cdot A^*_2 + 6H_2O$. — $Mg \cdot A^*_2 + 6H_2O$ — $Pb \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Undeutliche Täfelchen unter dem Mikroskope. — $ZnA^*_2 + 4H_2O$. — $CuA^*_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nädelchen, mussivgoldähnliche Farbe (500).

2-2'-(?)Naphtylaminsulfonsäure (β-Naphtylamin-δ-monosulfonsäure). Entsteht als Hauptprodukt beim Eintragen von schwefelsaurem β-Naphtylamin in die 5—6fache Menge conc., auf 150° erhitzter Schwefelsäure (503, 504). Daneben entsteht etwas Brönner'sche Säure. Ferner aus Naphtolsulfosäure F (505) durch Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 250°, sowie direkt aus 2-2'-Naphtalindisulfosäure durch Natron und Ammoniak (503, 508, 458, 512). Die als β-Naphtylamin [α-] und [γ-]monosulfosäure bezeichneten und weiter unten besprochenen Säuren gehen beim Eintragen in 3 Thle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure theilweise in die 2-2'-Säure, zum grösseren Theile in die 2-3'-Säure über (511), indem wahrscheinlich eine Abspaltung der Sulfogruppe unter Anlagerung von Wasser stattfindet und das entstandene Naphtylaminsulfat von neuem sulfurirt wird. Brönner'sche Säure (2-3'-) zeigt diese Umwandlung nicht (503, 506).

Lange, seideglänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Durch längeres Kochen der Lösung wasserfrei, dann noch schwerer löslich. Unterscheidet sich von der [α-]Säure durch

die Löslichkeit des Natronsalzes in Alkohol, von der [β-]Säure durch die Löslichkeit der freien Säure in heissem Wasser und von der [γ-]Säure durch die Schwerlöslichkeit des Barytsalzes. Mit Tetrazodiphenyl entsteht im Gegensatz zur [β-] und [γ-]monosulfosäure ein in Wasser leicht löslicher, gelbrother Farbstoff, Deltapurpurin G; mit Tetrazoditolylchlorid das Deltapurpurin, 5B (507). Durch Diazotirung und darauf folgende Einwirkung von PCl_5 erhält man das 2-2'-Dichlornaphtalin vom Schmp. 114° (503). —

$K\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\cdot SO_3$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (1:40). — $Na\cdot A^* + 4H_2O$. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer (1:70) löslich. In Alkohol löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich (1:400). — $Ca\cdot A^*_2 + 6H_2O$. Blau fluorescirende Blättchen.

Durch 6stündiges Erhitzen von β-Naphtylamin mit 3 Thln. Schwefelsäure (96—97 $\%$ H_2SO_4) auf 100—105° entsteht, neben andern, weiter unten zu besprechenden Säuren eine in Wasser leicht lösliche Naphtylaminsulfosäure (503, 498), welche bis jetzt nicht näher charakterisirt wurde. Auch durch Sulfuriren bei 140° erhält man ein Gemenge verschiedener Säuren (509, 497) und zwar sind hier dieselben Produkte isolirt worden, wie bei dem bei 105° verlaufenden Processe, nämlich die BRÖNNER'sche (2-3'-)Säure, eine als [α-] und eine als [γ-]Sulfonsäure bezeichnete (503, 499, 497).

β-Naphtylamin [α-]Sulfonsäure, (2-1'-Derivat?) (1170). Aus dem Sulfurirungsproducte durch die Unlöslichkeit des Natronsalzes in Alkohol oder durch Krystallisation des Calciumsalzes isolirbar. Ferner darstellbar aus β-Naphtol-α-monosulfosäure durch Ammoniak (503). — Ganz kleine, verfilzte Nädelchen, in kaltem Wasser ca. 1:1700, in Alkohol fast nicht löslich. Fluorescirt in Lösungen. Mit Diazobenzolsalzen entsteht ein gelber Diazoamidokörper (1138). — Salze in Wasser leicht löslich, krystallisiren gut mit Ausnahme der Silber- und Kupfersalze, welche leicht reducirt werden. —

$K\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\cdot SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $Na\cdot A^*$. Blättchen. — $Ba\cdot A^*_2 + 4H_2O$. Säulen. — $Ca\cdot A^*_2 + 6H_2O$. Dicke Tafeln. — $Mg\cdot A^*_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. — $Zn\cdot A^*_2 + 6H_2O$. Säulen. Die mittelst Diazotirung erhaltene Naphtolsulfosäure liefert mit PCl_5 ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 61·5° (497).

Neuere Literatur s. Ber. 1889, pag. 619.

β-Naphtylamin, [γ-]Sulfonsäure, [2-4'-(?) Derivat]. Aus dem Sulfurirungsprodukte durch ihr leicht lösliches Barytsalz isolirbar; wird in grösserer Menge erhalten durch Eintragen von β-Naphtylaminsulfat in 3 Thle. Schwefelsäure von 15—20° (503, 510). — Entsteht ferner beim Sulfuriren von β-Acetnaphtalid bei Temperaturen nicht über 30° (1139). — Feine Nädelchen; ca. 1:1300 in kaltem Wasser löslich; in Alkohol fast unlöslich. Salze in Wasser leicht löslich, krystallisiren gut.

$K\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\cdot SO_3 + H_2O$. Kleine Rhomboëder. — $Na\cdot A^* + 5H_2O$. Dicke, breite Tafeln, äusserst leicht löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmige Kryställchen, äussert leicht löslich. — $Ca\cdot A^*_2 + 11H_2O$. Nadeln. Cu- und Ag-Salz wie diejenigen der vorhergehenden Säure sehr unbeständig. Das zugehörige Dichlornaphtalin schmilzt bei 48° (497).

Neuere Literatur s. Ber. 1889, pag. 721.

Durch Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtylamin mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 bis 30 $\%$ Anhydridgehalt auf 110—140° oder durch Sulfuriren von β-Naphtylaminmonosulfosäure entsteht eine [β-]Naphtylamin[γ-]disulfosäure, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich ist. Durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit Wasser entsteht die β-Naphtol-[γ] Disulfonsäure (154).

Eine isomere, als

β-Naphtylamin-[α-]disulfonsäure bezeichnete Säure entsteht durch Reduction von Nitronaphtalin [β-]disulfonsäure (323, 1143).

Eine β-Naphtylamindisulfosäure bildet sich ferner durch Sulfuriren von BRÖNNER'scher Naphtylaminsulfosäure, am besten bei 110° (1145). — Weisse Nädelchen, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol schwer löslich. Die neutralen Salze sind in Wasser leicht, die sauren darin schwer löslich.

$K_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2)(SO_3)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. — $KH \cdot C_{10}H_5(NH_2)(SO_3)_2 + H_2O$. Neutrales Natriumsalz. Weisse Nadeln. — $NaH \cdot A^* \cdot + 2H_2O$. — $(NH_4)_2 \cdot A^* + H_2O$. Rothe, asymmetrische Krystalle. — $(NH_4)H \cdot A^*$. Wasserfrei.

Die Salze der zugehörigen Diazonaphtalindisulfosäure sind ziemlich beständig und können ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol gekocht werden (1145).

Kaliumsalz, $C_{10}H_5 \begin{cases} N = N \\ SO_3 \diagup \\ SO_3OK \end{cases}$. Gelbe, mikroskopische, rhombische Tafeln. — $NH_4 \cdot C_{10}H_5N_2S_2O_6$. Dem Kaliumsalze ähnlich. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Durch Einwirkung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure auf das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfonsäure entsteht eine β-Chlornaphtalindisulfonsäure (Chlorid, Schmp. 124·5°).

Phenyl-β-Naphtylamintrisulfonsäure, $C_{16}H_{10}N(SO_3H)_3$. Aus Phenyl-β-Naphtylamin und 6 Thln. Vitriolöl bei 100° (514). — BaSalz krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

Nitroderivate.

1-2-Nitronaphtylamin, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$. Entsteht durch Verseifung des zugehörigen Acetnaphtalids mit alkoholischem Kali (368) und beim Erhitzen von Nitro-β-naphtoläthyläther (Schmp. 103—104°) mit alkoholischem Ammoniak auf 150—170° (516). — Orangegelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 126—127°. In Alkohol leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem kaum löslich. Diazotirung führt zu α-Nitronaphtalin.

1-2-Nitroacetnaphtalid, $C_{10}H_6(NO_2)NH \cdot C_2H_3O$. Durch Nitrirung von je 4·5 Grm. β-Acetnaphtalid in 6 Grm. Eisessig unter Abkühlung mit 2·25 Grm. abgeblasener rauchender Salpetersäure. Die nach einem Tage abgeschiedenen Krystalle werden nach einem Tage umkrystallisirt (368). — Lange, gelbe Nadeln (517); Schmp. 123·5°. In Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Aether und Ligroïn schwerer, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Lösen in concentrirter Kalilauge spaltet in Nitronaphtylamin und Essigsäure (518); Kochen mit 6 proc. Natronlauge liefert 1-2-Nitronaphtol und Ammoniak. Reduction mit Zinn und Salzsäure führt zu einer Anhydrobase, Aethenylnaphtylendiamin (368).

Dinitro-β-naphtylamin, $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$. Aus Dinitro-β-naphtoläthyläther durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 140° (519). — Schmp. 238°. Durch Diazotirung entsteht Dinitronaphtalin vom Schmp. 161·5°.

Trinitro-β-naphtylamin, $C_{10}H_4(NO_2)_3NH_2$. Aus Trinitro-β-naphtoläthyläther durch alkoholisches Ammoniak (476). — Glänzende Nadeln; färbt sich bei 240° und ist bei 266° völlig schwarz.

II. Diamidosubstitutionsprodukte.

1-2-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$. Entsteht durch Reduction der Azoderivate des β-Naphtylamins, z. B. der Azo-β-naphtylamin-p-Benzolsulfosäure, $C_6H_4(S\overset{4}{O}_3H)\overset{1}{N} = \overset{1}{N} \cdot C_{10}H_6(N\overset{2}{H}_2)$ (525), durch Reduction von Benzoldiazo-β-naphtylamin, $C_{10}H_7NHN{:}N \cdot C_6H_5$, von β-Naphtalindiazo-β-Naphtylamin, $C_{10}H_7N = N - NH \cdot C_{10}H_7$ (526), und der Einwirkungsprodukte von Diazophenolen auf β-Naphtylamin (527). Ferner durch Reduction des β-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6(NOH)_2$ (528), des bei 126—127° schmelzenden 1-2-Nitronaphtylamins (526) und des bei 144° schmelzenden 2-1-Nitronaphtylamins (529). — Mit Allylsenföl entsteht der Diallylnaphtylendithioharnstoff, $C_{10}H_6 \begin{cases} NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5 \\ NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5 \end{cases}$, und daraus durch Erhitzen auf 200° der Naphtylenthioharnstoff, $C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ NH \end{cases} CS$. Mit Phenylsenföl tritt analoge Reac-

tion ein (540). — Durch Diazotirung und Einwirkung von β-Naphtochinon entsteht α-β-Naphtazin (523). Mit Phenanthrenchinon entsteht Naphtophenanthrazin (1138).

Blättchen, die sich leicht grau färben; Schmp. 98·5°. In Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, ziemlich schwer in heissem Wasser. Eisenchlorid bewirkt Färbungen.

HCl-Salz, in Wasser sehr leicht löslich, daraus durch HCl abgeschieden. — Nitrat. Feine, weisse Nadeln (1138). — Sulfat. Blättchen. — Pikrat. Gelbes, krystallinisches Pulver. — Acetylverbindung, $C_{10}H_6(NH\cdot C_2H_3O)_2$. Nadeln; Schmp. 234°. — Benzoylverbindung, $C_{10}H_6(NH_2)(NH\cdot C_7H_5O)$; Schmp. über 280° (526).

1-2-Naphtylenäthenylamidin, $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C-CH_3$. Durch Reduction von o-Nitroacetnaphtalid (Schmp. 199°) mit Zinnchlorür und Salzsäure (529) und des Bromäthenylnaphtylenamidins mit Natriumamalgam (541). Ferner aus Aethyl-β-naphtylnitrosamin durch längere Einwirkung von alkoholischer Salzsäure (424, 480). — Harzige Masse, unzersetzt destillirend. Aus Wasser weisse Warzen; Schmp. 168°; aus Methylalkohol diamantglänzende Prismen mit 1 Mol. Krystallalkohol, Schmp. 75°. —

$C_{12}H_{10}N_2\cdot HCl + 2H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{10}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — Sulfat. Schmp. 269°. — Pikrat; Schmp. 242°.

Bromäthenylnaphtylenamidin, $C_{10}H_5\langle{}^{NH\ (1)}_{N\ (2)}\rangle C-CH_3$, Br (4), entsteht aus Bromnitroacetnaphtalid mit Zinnchlorür und Salzsäure. — Nadeln; Schmp. 229°. HNO_3 erzeugt ein Mononitroprodukt, Schmp. 242° (541).

Benzenylnaphtylenamidin, $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot C_6H_5$. Aus Nitrobenznaphtalid (Schmp. 174·5°) durch Reduction (545). — Gelbe Krystalle; Schmp. 210°. —

$C_{17}H_{12}N_2\cdot HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{17}H_{12}N_2\cdot HNO_3$. Nadeln. — $(C_{17}H_{12}N_2)_2 H_2SO_4$. —

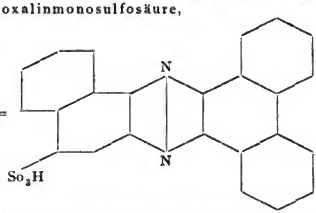
Erhitzen mit Isoamyljodid liefert einen Körper $C_{17}H_{12}N_2\cdot C_5H_{11}J$. — Kleine Nadeln. Durch Natronlauge oder Kochen mit Wasser wird die ursprüngliche Base regenerirt (545).

Diphenylnaphtochinoxalin, $C_{24}H_{14}N_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N=C-C_6H_5}_{N=C-C_6H_5}\rangle$. Aus 1-2-Naphtylendiaminchlorhydrat und Benzil in alkoholischer Lösung. — Hellbraune Blättchen; Schmelzpunkt 147—148° (528, 703).

Das zugehörige, durch Schmelzen mit Kali erhaltene Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe und wird durch Wasser plötzlich als feurich carminrothes Sulfat gefällt (1138).

Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure,

$C_{24}H_{14}N_2SO_3 =$



Entsteht durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf die durch Reduction von Congoroth erhaltene Diamidonaphtalinsulfosäure (1142).

Natriumsalz, $C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$. Feine, citronengelbe Nädelchen. In siedendem, absolut reinem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus der Lösung fällt durch verdünnte Mineralsäuren die freie Säure in orangerothen Flocken. Bei der Destillation des Natriumsalzes sublimirt freies Diphenylennaphtochinoxalin (1142).

Das zugehörige, durch Schmelzen mit Kali erhaltene Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit indigblauer Farbe und wird durch Wasser plötzlich als feurig carminrothes Sulfat gefällt (1128).

Diphenylennaphtochinoxalin, $C_{24}H_{14}N_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = C - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ N = C - C_6H_4 \end{matrix}\right.$. Aus salzsaurem 1-2-Naphtylendiamin und Phenanthrenchinon. — Bläuliche Nädelchen; Schmp. 273° (528, 703).

1-2-Naphtylendiamin-monosulfosäure, $C_{10}H_5\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ -NH_2 \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$. Entsteht durch Reduction der aus BRÖNNER'scher (β-β-)Naphtylaminsulfosäure dargestellten Azofarbstoffe (1138).

Platte Nadeln (aus Wasser, in dem sie sehr schwer löslich). Die alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft. Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig grüne Fällung. Mit Phenanthrenchinon entsteht das Natriumsalz der

Naphtophenanthrazinmonosulfosäure, $C_{24}H_{14}N_2SO_3$. Das zugehörige, durch Schmelzen mit Kali entstehende Eurhodol wird beim Ansäuren der gelben Lösung der Schmelze in braunen, gelatinösen Flocken erhalten, welche sich in Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe lösen und durch Wasser langsam als kirschrothes Sulfat gefällt werden.

1-2-Naphtylendiamin[γ-]sulfonsäure. Durch Reduction des Anilinazoderivates der β-Naphtylamin-[γ-]monosulfonsäure erhalten (1138).

Hellbraune, schimmernde Blättchen, in Wasser schwer, aber leichter löslich als die β-Verbindung. Die alkalische Lösung bräunt sich langsam; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prächtig tief smaragdgrüne Lösung, aus der sich ein dunkelgrüner Niederschlag absetzt. Silbersalze werden reducirt. Das zugehörige Azin wird mit Schwefelsäure violett, beim Verdunsten orange; das Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit schwärzlich violetter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Eurhodolsulfat in schmutzigrothen Flocken.

1-2-Naphtylendiamin-[δ-]monosulfosäure. Durch Reduction der aus β-Naphtylamin-]-]sulfosäure gebildeten Azofarbstofle (1138).

Graues Pulver, in Wasser leichter löslich als die 1-2-Naphtylendiamin-β-sulfosäure. Verhält sich gegen Alkali und Eisenchlorid wie letztere. Silbernitrat wird rasch reducirt.

Naphtophenanthrazin-[δ-]monosulfosäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen und löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Das zugehörige Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit rein violetter Farbe, beim Verdünnen entsteht braunrothe Fällung des Sulfats.

1-2-Naphtylendiamin-[α-]disulfonsäure, $C_{10}H_4\begin{matrix} \diagup (NH_2)_2 \\ \diagdown (SO_3H)_2 \end{matrix}$. Entsteht durch Reduction der aus β-Naphtylamin-[α-]disulfosäure erhaltenen Azofarbstoffe (1138).

Saures Natriumsalz. In siedendem Wasser leicht lösliche Krystalle. Saures Calcium- und saures Bariumsalz schwer löslich. Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung des sauren Natriumsalzes eine prächtige, tief smaragdgrüne Färbung. Das Natriumsalz der zugehörigen Naphtophenanthrazindisulfosäure bildet eine citronengelbe Gallerte.

1-3-Naphtylendiamin. Durch Reduction von 1-3-Dinitronaphtalin (Schmp. 144°). Im freien Zustande nicht bekannt. — Acetylderivat, Prismen; Schmp. 154—156° (531).

1-4-Naphtylendiamin. Durch Reduction von 1-4-Nitronaphtylamin (467) und der Azoderivate des α-Naphtylamins, z. B. des Amidoazonaphtalins, $C_{10}H_7N{:}N{\cdot}C_{10}H_6{\cdot}NH_2$ (532), und von p-Benzolsulfosäure-azo-α naphtylamin, $C_6H_4(SO_3H)N{:}N{\cdot}C_{10}H_6{\cdot}NH_2$ (525). — Nadeln oder Prismen; Schmp. 120°. In Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Schmeckt ekelerregend. Geruch dem des α-Naphtylamins ähnlich. Zersetzt sich in wässriger Lösung unter Abscheidung violetter Flocken. Eisenchlorid und Chromsäure liefern 1-4-Naphtochinon; ersteres bewirkt in neutraler Lösung zunächst Grün-, dann Gelbfärbung. Einwirkung von Anilin, Toluidinen, Naphtylamin u. s. w. führt zu Naphtalinroth und analogen rothen Farbstoffen (544). Salpetrige Säure erzeugt ein Diazoderivat, $C_{20}H_{15}N_3O_3$ (537).

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$. Blättchen, in HCl und Alkohol fast unlöslich. — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$ (525).

Durch Reduction der bei 171° schmelzenden Verbindung von 2-1- und 1-4-Nitroacetnaphtalid wurde ein Produkt von der Zusammensetzung des Monoacetylnaphtylendiamins erhalten, welches man als 1-4-Derivat ansah, solange die Natur des bei 171° schmelzenden Nitrokörpers noch nicht erkannt war (467). Ebenso wurde ein

Diacetnaphtylendiamin durch Acetylirung des eben erwähnten Monoacetylnaphtylendiamins dargestellt, welches möglicher Weise auch ein Gemenge zweier isomerer Körper sein dürfte (518).

Monobenzoylderivat, $C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot C_7H_5O)$. Durch Reduction von 1-4-Nitrobenznaphtalid. — Nadeln; Schmp. 186°. $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HCl$ und $(C_{17}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$. Nadeln (533).

1-4-Amidodimethylnaphtylamin, $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Entsteht einerseits durch Reduction von 1·4-Nitrosodimethylnaphtylamin mit Zinnchlorür, andererseits durch Spaltung der aus Dimethylnaphtylamin und Diazoverbindungen erhaltenen Azokörper (1133). — Gelblich gefärbtes Oel.

Acetylderivat, $C_{10}H_6 \cdot NH(C_2H_3O)N(CH_3)_2$. Spitze Blättchen; Schmp. 194—195°.

Aethyl-1-4-naphtylendiamin, $C_{10}H_6{<}^{NH \cdot C_2H_5}_{NH_2}$. Bildet sich durch Reduction des p-Nitroso-α-äthylnaphtylamins (1148).

Chlorhydrat. Rosafarbige Blättchen; Schmp. 152°. — Pikrat. Rothbraune Nadeln; Schmp. 180°. Chromsäuremischung oxydirt zu 1-4-Naphtochinon.

Phenyl-1-4-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6{<}^{NH \cdot C_6H_5}_{NH_2}$. Durch Reduction von Nitrosophenyl-α-naphtylamin (1147). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol); Blättchen (aus Benzol); Schmp. 148°.

Naphtyl-1-4-naphtylendiamin, $C_{10}H_6{<}^{NH \cdot C_{10}H_7}_{NH_2}$. Durch Reduction von Nitroso-α-dinaphtylamin (1147). — Wachsgelbe Krystalle. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Essigäther leicht, in Ligroïn schwer löslich.

1-4'-Naphtylendiamin (Zinin's Seminaphtalidam). Aus 1-4'-Dinitronaphtalin durch Reduction (525, 534—537, 849), sowie aus 1-4'-Dioxynaphtalin durch 8—10 stündiges Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Autoclaven anfänglich auf 150—180°, schliesslich auf 250—300° (851, 1137, 1146). —

Nadeln; Schmp. 189·5°. Sublimirt fast unzersetzt. In Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser etwas löslich. — Eisenchlorid erzeugt zuerst eine intensiv blauviolette Färbung, dann einen Niederschlag von gleicher Farbe. Bariumhyperoxyd und Salzsäure färben die alkoholische Lösung blauviolett. — Mit Chromsäure entsteht kein mit Wasserdampf flüchtiges Chinon, mit Benzaldehyd wird aus dem Chlorhydrat keine Salzsäure frei (538). — Bromwasser fällt aus Lösungen Dibromnaphtylendiamin, $C_{10}H_4Br_2(NH_2)_2$. Durch Diazotirung in eiskalter und sehr stark saurer Lösung entsteht Naphtylentetrazochlorid, $C_{10}H_6(N{:}N \cdot Cl)_2$. Mit Naphtylaminmonosulfosäuren entstehen gelbrothe, mit Naphtolmonosulfosäuren roth- bis blauviolette Farbstoffe (542, 849). Durch Kupferchlorür und Salzsäure entsteht aus dem Diazokörper das 1-4'-Dichlornaphtalin, Schmp. 107° (849).

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln. — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Gelblichbraunes Pulver. — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HJ$. Täfelchen, verlieren leicht HJ. — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln, in Säuren Alkohol und Aether fast unlöslich. — Oxalat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_2O_4H_2$. Dünne Tafeln.

1-4'-1'-Naphtylendiaminsulfosäure, $C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3H$, entsteht aus 1-4'-1'-Nitronaphtylaminsulfosäure durch Reduction (1171). — Monochlorhydrat. Farblose Nadeln.

1-1'-Naphtylendiamin. Aus 1-1'-Dinitronaphtalin durch nascirenden Jodwasserstoff (Jodphosphor und Wasser) (534) oder mit Zinn und Salzsäure (525, 535, 849), sowie durch Reduction von 1-1'-Dinitro-α-naphtoësäure (938).

Ferner durch 8—10stündiges Erhitzen von 1-1'-Dioxynaphtalin mit starkem, wässerigem Ammoniak im eisernen Rohr, zunächst auf 150—180°, dann auf 250 bis 300° (849). —

Sehr spröde, lange Nadeln; Schmp. 67°. In Wasser in der Kälte schwer löslich, in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Eisenchlorid erzeugt einen kastanienbraunen Niederschlag. — Chromsäure bildet Chinon. — Erhitzen mit Oxalsäureäther liefert das Aethylnaphtenoxamid, $C_{10}H_6N_2(C_2O_2)(C_2H_5)H$ (?) (534). — Durch salpetrige Säure scheint das Naphtylendiazoimid, $C_{10}H_6\!<\!{NH \atop N}\!>\!N$, zu entstehen (534, 849). Aus dem Chlorhydrat wird durch Erhitzen mit Benzaldehyd Salzsäure frei. Orthocondensation. LADENBURG (535). Auch in der Perireihe. S. Einleitung pag. 378.

Durch Diazotirung, die allerdings nur äusserst schwierig vor sich geht, und Kochen mit Kupferchlorür entsteht 1-1'-Dichlornaphtalin (849).

$C_{10}H_{10}N_2\cdot 2HCl$. Bis 80° unzersetzt, in Wasser leicht löslich. — $C_{10}H_{10}N_2\cdot 2HJ$. Verliert bei gelindem Erwärmen 1 Mol. HJ. — Oxalat, $C_{10}H_{10}N_2\cdot C_2H_2O_4$. — Sulfat, $C_{10}H_{10}N_2\cdot H_2SO_4$ (534).

Neuere Literatur s. Ber. 1889, pag. 861.

2-2'-Naphtylendiamin entsteht durch Erhitzen von 2-2'-Dioxynaphtalin mit Ammoniak und Chlorammonium auf 200—250° (1137).

Weisse Blättchen; Schmp. 161°. In Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser leicht löslich. Salpetrige Säure liefert eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen Disazofarbstoffe giebt.

Diphenyl-2-2'-naphtylendiamin, $C_{10}H_6\!<\!{NH\cdot C_6H_5 \atop NH\cdot C_6H_5}$. Aus 2-2'-Dioxynaphtalin, Anilin und etwas salzsaurem Anilin bei 145—160° (539). — Blättchen; Schmp. 163—164°. Das entsprechende p-Ditolylderivat schmilzt bei 236—237° (539). Bei Einwirkung von Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine entstehen blaue bis violette Farbstoffe (543).

2-3'-Naphtylendiamin bildet sich beim Erhitzen von 2-3'-Dioxynaphtalin mit Ammoniak und Salmiak auf 200—250° (1137). — Schmp. 216—218°. Die Salze sind schwerer löslich als die des 2-2'-Naphtylendiamins.

Trinaphtylendiamin, $(C_{10}H_6)_3N_2 + H_2O$. Aus α-Naphtylamin, salzsaurem Naphtylamin und Nitronaphtalin bei 190—220° (546). — Amorphes, blauschwarzes Pulver. — $C_{30}H_{18}N_2\cdot HCl$. Amorph, violett.

Tetrahydronaphtylendiamine, s. Ber. 1889, pag. 943, 951.

III. Tri- und Tetraamidosubstitutionsprodukte.

Triamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NH_2)_3$. Durch Reduction von β-Trinitronaphtalin mittelst Jodphosphor und Wasser (547). Im freien Zustande sehr unbeständig. Reducirt die Lösungen der Edelmetalle. — $C_{10}H_{11}N_3\cdot 3HJ$. Glänzende Nadeln, verlieren bei 70—80° 1 Mol. HJ. Sehr lichtempfindlich. $C_{10}H_{11}N_3\cdot H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln.

Benzoyltriamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NH_2)_2(NH\cdot C_7H_5O)$. Durch Reduction von Dinitro-α-Benznaphtalid. — $C_{17}H_{15}N_3O\cdot HCl$. Nadeln. — $C_{17}H_{15}N_3O\cdot H_2SO_4$. Nadeln (533).

Aethenyltriamidonaphtalin, $NH_2\cdot C_{10}H_5\!<\!{N \atop NH}\!>\!C\cdot CH_3$. Entsteht durch Reduction von Dinitro-α-acetnaphtalid mit Zinn und Salzsäure (1126). — Zweisäurige Base, in Wasser sehr leicht löslich; oxydirt sich an der Luft. — Sulfat schwer löslich.

Tetraamidonaphtalin, $C_{10}H_4(NH_2)_4$. Aus β-Tetranitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (547). — $C_{10}H_4(NH_2)_4\cdot 4HJ$. Glänzende, gelbliche Blättchen, die sich am Lichte schwärzen.

5. Diazo-Azo- und Hydrazinderivate.

I. Diazoverbindungen.

Entstehen wie die entsprechenden Benzolkörper durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die abgekühlte saure Lösung des betreffenden Amidokörpers. Aus der Lösung des salzsauren α-Diazonaphtalins fallen durch Neutralisiren mit Soda zwei amorphe, braune Körper aus, von denen der eine in Alkalien löslich, der andere darin unlöslich ist (550). —

$(C_{10}H_7N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. — $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot NO_3$. Lange, weisse Nadeln, leicht löslich, sehr explosiv. — Perbromid, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Orangefarbige Krystalle. — Imid, $C_{10}H_7 \cdot N_3$. Gelbliches Oel (551).

β-Diazonaphtalin, aus β-Naphtylamin und salpetriger Säure.

Sulfat, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln. — Perbromid, orangegelbe Nädelchen (467).

Diazonaphtalinsulfonsäuren s. Bd. III, pag. 213.

II. Diazoamidoverbindungen.

α-Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot N{:}N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von α-Naphtylamin, von schwach alkalischer Natriumnitritlösung auf salzsaures α-Naphtylamin, oder von Naphtylamin auf Diazonaphtalinchlorid (552). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol), schmelzen unter 100°. Explodirt bei höherem Erhitzen. Säuren spalten in α-Naphtol und α-Naphytlamin.

Dinitrodiazoamidonaphtalin (?). Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von 1-4-Nitronaphtylamin (343). — Rothe Nadeln (aus Phenol).

III. Azoxyverbindungen.

Azoxynaphtalin, $(C_{10}H_7N)_2O$. Durch Reduction von α-Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (553). — Dunkelgelbe, flockige Masse. Löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

IV. Azoverbindungen.

α-Azonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_7$. Aus Amidoazonaphtalin (Schmp. 180°) durch Diazotirung und Kochen mit Alkohol (548). — Feine, alizarinrothe Nadeln (aus Eisessig) mit bläulichem Dichroïsmus; Schmp. 190°. Sublimirt. In conc. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich, welche bei 180° in Violett übergeht und dann ziegelrothe Fluorescenz zeigt.

α-β-Azonaphtalin. Aus α-β-Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot \overset{\beta}{N}{:}\overset{\alpha}{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \overset{\alpha}{N}H_2$ (Schmp. 152°) durch Eliminirung der Amidgruppe (549). Dunkelbraune, stahlblau schimmernde Blättchen; Schmp. 136°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violett und fluorescirt nicht nach dem Erhitzen.

Der Bd. II pag. 135 als Azonaphtalin beschriebene Körper ist inzwischen als α-β-Naphtazin erkannt worden (523).

V. Hydrazoverbindungen.

α-Hydrazonaphtalin. $C_{10}H_7 \cdot \overset{\alpha}{N}H \cdot \overset{\alpha}{N}H \cdot C_{10}H_7$. Durch Reduction von α-Azonaphtalin mit Zinkstaub und Natronlauge (548). — Farblose Blättchen (aus Benzol); Schmp. 275°. Wird in alkoholischer Lösung leicht an der Luft zu Azonaphtalin oxydirt; im trocknen Zustande luftbeständig. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure tritt Umlagerung ein unter Bildung von Naphtidin und Dinaphtylin (s. d.) (wie bei Hydrazobenzol).

VI. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen,

s. Bd. II, pag. 135 und Artikel »Farbstoffe«, Bd. IV, pag. 31—43.

VII. Hydrazine.

s. Bd. V. pag. 204—206.

6. Quecksilber-, Phosphor-, Arsenverbindungen.

Quecksilberdi-α-naphtyl, $(C_{10}H_7)_2Hg$. Durch Erhitzen von α-Bromnaphtalin in Xylollösung mit Natriumamalgam am Rückflusskühler unter Zusatz von Essigester (554). — Glänzende Kryställchen; Schmp. 243°. Geruchlos. Spec. Gew. = 1·935 (555). In Wasser nicht löslich, sehr wenig in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Aether, leicht in heissem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Erhitzen mit conc. Halogenwasserstoffsäure regenerirt Naphtalin. Jodäthyl wirkt bei 160° nicht ein (37). Erhitzen mit Natronkalk giebt Quecksilber, Naphtalin und einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 133°. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure bilden Nitro- resp. Sulfoderivate des Naphtalins neben dem entsprechenden Quecksilbersalz. Mit Nitrosylbromid entsteht Nitrosonaphtalin (281). Verbindet sich mit $HgBr_2$ und HgJ_2, nicht mit $HgCl_2$.

Quecksilbernaphtylbromid, $C_{10}H_7\cdot Hg\cdot Br$. Aus Quecksilberdinaphtyl und Brom in Schwefelkohlenstofflösung oder durch Erhitzen von Quecksilberdinaphtyl mit Bromquecksilber auf 120—130° (556). — Nadeln; Schmp. 195—196°. Wird durch Brom weiter zerlegt in Quecksilberbromid und α-Bromnaphtalin (37).

Quecksilbernaphtyljodid, $C_{10}H_7\cdot Hg\cdot J$. Darstellung analog der des Bromids. — Nadeln; Schmp. 185°. Kochen mit Jod in Schwefelkohlenstoff giebt Jodnaphtalin und Jodquecksilber. Natriumamalgam liefert Quecksilberdinaphtyl, Jodnatrium und Quecksilber (37, 556).

Quecksilbernaphtylacetat, $C_{10}H_7\cdot Hg\cdot O\cdot C_2H_3O$. Aus Quecksilberdinaphtyl und Eisessig. — Nadeln; Schmp. 154° (37, 556). Salzsäure spaltet in Naphtalin, Essigsäure und Quecksilberchlorid; Jod in Naphtalin, Essigsäure und Quecksilberjodid; Natriumamalgam in Naphtalin, Essigsäure und Quecksilber. Alkoholisches Schwefelammonium fällt einen weissen Körper, der beim Erwärmen in Schwefelquecksilber, Naphtalin und Essigsäure zerfällt.

Das entsprechende Formiat ist flüssig, das Butyrat, $C_{10}H_7\cdot Hg\cdot C_4H_7O_2$, bildet Nadeln; Schmp. 200° (556).

Naphtylphosphorchlorür, $C_{10}H_7.PCl_2$. Durch längeres Erhitzen von Quecksilberdinaphtyl mit PCl_3 auf 180—200° (557). — Flüssig, nicht unzersetzt siedend; enthält vielleicht auch Dinaphtylphosphorchlorür, $(C_{10}H_7)_2PCl$. Mit Chlor entsteht ein Tetrachlorid.

Diäthylnaphtylphosphin, $C_{10}H_7P(C_2H_5)_2$. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Naphtylphosphorchlorür in Benzollösung (557). — Oel; Geruch widerlich; über 360° unter Zersetzung siedend. Absorbirt HCl unter Bildung zuerst einer festen, dann einer flüssigen Verbindung. Durch Jodäthyl entsteht das

Triäthylnaphtylphosphoniumjodid, $C_{10}H_7P(C_2H_5)_3J$. — Blättchen; Schmp. 209°.

Naphtylphosphorige Säure, $C_{10}H_7\cdot P(OH)_2$. Aus Naphtylphosphorchlorür durch Wasser (557). — Nadeln; Schmp. 125—126°. In verdünnter HCl fast nicht, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Reducirt Silberlösung.

Naphtylphosphinsäure, $C_{10}H_7\cdot PO(OH)_2$. Aus dem oben erwähnten Tetrachlorid des Naphtylphosphorchlorürs durch Wasser. — Nadeln; Schmp. 190°. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Starkes Erhitzen giebt Naphtalin und Metaphosphorsäure. — $Ag\cdot C_{10}H_7PO_3$. Weisser Niederschlag.

Dinaphtylphosphinsäure, $(C_{10}H_7)_2PO(OH)$. Neben der naphtylphosphorigen Säure beim Zerlegen von Naphtylphosphorchlorür mit Wasser (557). — Nadeln; Schmp. 202—204°.

α-Naphtylarsenchlorür, $C_{10}H_7\cdot AsCl_2$. Aus Quecksilberdinaphtyl und

Arsenchlorür (557). — Krystallinisches Pulver; Schmp. 63°. Wird von heissem Wasser nicht zerlegt. Alkalien oder deren Carbonate bilden das

Naphtylarsenoxyd, $C_{10}H_7 \cdot AsO$. — Weisses Pulver; Schmp. 245° (558).

Naphtylarsenchlorür absorbirt Chlor, und aus dem so gebildeten Tetrachlorid entsteht durch Wasser die

Naphtylarsinsäure, $C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$. — Nadeln; Schmp. 197°.

Arsenonaphtalin, $(C_{10}H_7As)_2$. Aus Naphtylarsenoxyd und phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung. — Nadeln; Schmp. 221° (558).

7. Homologe des Naphtalins und Kohlenwasserstoffe mit mehreren Kernen.

α-Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Vorkommen im Steinkohlentheeröl (Siedep. 200—300°) (559) und im Stuppfett von Idria (12). Bildet sich bei der Destillation von Kolophonium, Benzoëharz, Aldehydharz und Abietinsäure mit Zinkstaub (560); aus α-Bromnaphtalin und Jodmethyl mit Natrium (561); ziemlich glatt beim Glühen von α-Naphtylessigsäure, $(C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot COOH$, mit Kalk (562). — Dickflüssiges Oel, bei — 18° nicht erstarrend; Siedep. 240—242° (corrig.); spec. Gew. = 1·0287 bei 11·5°.

Pikrat, $C_{10}H_7 \cdot CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln; Schmp. 119°.

Brom-α-methylnaphtalin, $C_{10}H_6Br \cdot CH_3$. Aus α-Methylnaphtalin durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung (559). — Flüssig; destillirt an der Luft unter geringer Zersetzung bei 298° (corrg.).

Pikrat, $C_{11}H_9BrC_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln; Schmp. 105°.

α-Methylnaphtalinsulfonsäure, $C_{11}H_9 \cdot SO_3H$. Durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (561). — $(C_{11}H_9 \cdot SO_3)_2Ba$. Amorph, schwer löslich.

α-Amidomethylnaphtalin, Menaphtylamin, Naphtobenzylamin, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Dargestellt aus α-Thionaphtoësäureamid, $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$, durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (563). Daneben entsteht α-α-Dinaphtyläthan (1063). — Aeusserst kaustische Flüssigkeit, zieht begierig Kohlensäure an; Siedep. 290—293°. Salze krystallisiren gut, wenig löslich in Wasser.

$C_{11}H_{11}N \cdot HCl$. Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — Nitrit, $C_{11}H_{11}N \cdot HNO_2$. Feine Prismen (aus HCl Salz und $NaNO_2$). Giebt beim Erwärmen mit Wasser auf 50—60°, oder beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur (über 148·5°) Naphtobenzylalkohol, Stickstoff und Wasser (1063).

α-Naphtobenzylalkohol, $C_{10}H_7 \cdot CH_2OH$. Durch Erwärmen von salzsaurem Naphtobenzylamin mit Natriumnitrit in wässriger Lösung (1063). — Lange, glänzende Nadeln. Schmp. 59·5—60°. Siedep. 301° (corr.) bei 715 millim. Druck. In Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser schwieriger löslich.

Tetrahydronaphtobenzylamin, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Durch Reduction von α-Naphtonitril durch Einfliessenlassen seiner siedenden alkoholischen Lösung auf metallisches Natrium, sowie auch durch direkte Reduction des Menaphtylamins (107). — Stark lichtbrechendes, viscoses Oel. Geruch süsslich ammoniakalisch, an Piperidin erinnernd. Siedep. 269—270° (corrg.) bei 722 Millim. Druck. Zieht sehr begierig Kohlensäure an. —

$C_{11}H_{15}N \cdot HCl$. Glänzende Nadeln. — $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisch.

β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Vorkommen im Steinkohlentheer (565, 559). Es bildet sich durch Destillation der beiden Methylnaphtole mit Zinkstaub (1152). Aus β Bromnaphtalin, Jodmethyl und Natrium nicht darstellbar (566). — Grosse Blätter (aus Alkohol); Schmp. 32·5°; 37—38° (1152); Siedep. 241—242° (corrg.) (559). Mit Wasserdampf flüchtig. —

Pikrat, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Tiefgelbe Nadeln; Schmp. 115°.

β-Methylnaphtylchlorid, $C_{10}H_7 \cdot CH_2Cl$. Durch Einwirkung von Chlor bei 240 bis 250° auf β-Methylnaphtalin (559). — Glänzende Blättchen; Schmp. 47°; Siedep. 168° bei 20 Millim. Druck.

β-Methylnaphtylbromid, $C_{10}H_7 \cdot CH_2Br$. Entsteht analog. — Blättchen; Schmp. 56°; Siedep. 213° bei 100 Millim. Druck (559).

Brom-β-methylnaphtalin, $C_{10}H_6Br \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Brom auf β-Methylnaphtalin in Schwefelkohlenstoff (559).. — Flüssig, Siedep. 296° (corrg.)

Pikrat, $C_{11}H_9Br \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Tiefgelbe Nadeln; Schmp. 113°.

β-Methylnaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6 \cdot SO_3H \cdot CH_3$. — Syrup (565). — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2$. Weisse Krusten.

Nitro-β-methylnaphtalin, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot CH_3$. Durch direkte Nitrirung (559). — Breite, gelbliche Nadeln; Schmp. 81°. Destillirt unzersetzt bei 40 Millim. Druck. — Das gleichzeitig gebildete Dinitroprodukt bildet feine Nadeln; Schmp. 206°.

β-Naphtobenzylamin, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus Naphtoëthiamid durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure (567). — Glänzende Prismen, welche begierig Kohlensäure anziehen; Schmp. 59—60°. —

$C_{11}H_{11}N \cdot HCl$. Flache Prismen. — $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. — Pikrat. Goldgelbe, glänzende Nadeln.

β-Naphtobenzylalkohol (β-Naphtylmethylalkohol), $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem Amin durch salpetrige Säure (567). — Glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 80—80·5°.

Tetrahydro-β-naphtobenzylamin, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Dargestellt wie die α-Verbindung (1014). — Oelige Flüssigkeit. Geruch dem der α-Base sehr ähnlich. Siedep. 270·2° (corrg.) bei 729 Millim. Druck. Absorbirt äusserst begierig Kohlensäure an der Luft. —

$C_{11}H_{15}N \cdot HCl$. Nadeln. — $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine Nadeln. — Sulfat. Glasglänzende Prismen. — Pikrat. Schwer lösliche Nädelchen (564).

α-Aethylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$. Findet sich im Stuppfett von Idria (12). Entsteht aus α-Bromnaphtalin durch Jodäthyl und Natrium (568). — Flüssig; Spec. Gew. = 1,0184 bei 10°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 257—259·5° unter einem Druck von 757·7 Millim.; ohne Zersetzung bei 100° unter 2—3 Millim. Druck (570). Beim Erhitzen des Dampfes auf Hellrothgluth entsteht viel Naphtalin und Acenaphten (569). — Bei Einwirkung von Carbaminsäurechlorid entsteht ein Aethylnaphtoësäureamid (675),

Pikrat. Gelbe Nadeln; Schmp. 98°. Brom liefert ein Tribromäthylnaphtalin, $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln; Schmp. 127° (570). —

Sulfonsäure, $C_{12}H_{11} \cdot SO_3H$. — $Ba(C_{12}H_{11}SO_3)_2$. Amorph. — $Cu \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Hellblaugrüne Blättchen (568).

β-Aethylnaphtalin. Aus β-Bromnaphtalin, Bromäthyl und Natrium (566) und aus Naphtalin und Chloräthyl mittelst Aluminiumchlorid (571, 583). — Flüssig. Siedep. 251°. Spec. Gew. = 1·0078 bei 0°. Erstarrt bei — 19°.

Pikrat. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 71°.

Sulfonsänre, $C_{12}H_{11} \cdot SO_3H$. — Bleisalz, farblose Schuppen.

1-4-Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$. Aus 1-4-Dibromnaphtalin mit Jodmethyl und Natrium (572, 574), beim Glühen von Santonin, santoniger Säure oder Dimethylnaphtol mit Zinkstaub (573, 575) und aus Hydrodimethylnaphtol, $C_{12}H_{13} \cdot OH$, mit Schwefelphosphor (576). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep. 262—264° (nicht unzersetzt). Bei 40 Millim. Druck Siedep. 145°. Spec. Gew. = 1·0176 bei 20° (574). Brechungsvermögen s. (32). —

Pikrat. Orangefarbene Nadeln; Schmp. 139°.

Hexahydrodimethylnaphtalin $C_{12}H_{18}$. Aus Dimethylnaphtalin durch Jodwasserstoff und Phosphor (577). — Spec. Gew. = 0·92194 bei 19·4°. Brechungsvermögen s. (32).

Mit **Brom** entsteht aus Dimethylnaphtalin ein **Tribromdimethylnaphtalin**, $C_{12}H_9Br_3$, Schmp. 228° (573), ein solches vom Schmp. 145—147° und ein **Additionsprodukt**, $C_{12}H_{12}B_6$ (?); Schmp. 184° (574).

Durch Sulfurirung des 1-4-Dimethylnaphtalins entsteht eine **Sulfonsäure**, $C_{12}H_{11}·SO_3H$ (574).

Ein anderes **Dimethylnaphtalin** findet sich, wahrscheinlich neben 1-4-Derivat, im Steinkohlentheer (578). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep. 264—266°.

Pikrat. Orangefarbene, feine Prismen; Schmp. 118°.

β-Isopropylnaphtalin, $C_{10}H_7·C_3H_7$. Aus Naphtalin, Propylbromid und Aluminiumchlorid (neben Isodinaphtyl) (579, 583, 584). — Flüssig; Siedep. 265°. — **Pikrat.** Citronengelbe Nadeln; Schmp. 89—90°.

Isobutylnaphtalin, $C_{10}N_7·C_4H_9$. Aus Naphtalin, Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid (580). — Flüssig. Siedep. 280°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

Pikrat. Gelbe Nadeln; Schmp. 96°.

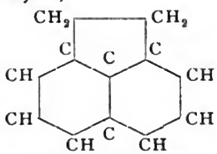
α-Isoamylnaphtalin, $C_{10}H_7·C_5H_{11}$. Aus α-Bromnaphtalin, Isoamylbromid und Natrium (581). — Flüssig. Siedep. 303°. **Pikrat**, Schmp. 85—90°.

Aus Naphtalin, Isoamylchlorid und Aluminiumchlorid (579) entsteht das **β-Isoamylnaphtalin**. Flüssig. Siedep. 288—292°. — **Pikrat**, Schmp. 110° (583).

Ein weiteres **Amylnaphtalin** entsteht durch Reduction von Lapachosäure mit Jodwasserstoff und Phosphor (582). — Siedep. 304—306°. — **Pikrat**, Schmp. 140—141°.

Acenaphten, Naphtylenäthylen,

$C_{12}H_{10}$ =



Vorkommen im Steinkohlentheer (585, 586). Bildet sich aus Benzol und Aethylen (587), aus Naphtalin und Aethylen (585) und aus Aethylnaphtalin beim Durchleiten durch ein hellrothglühendes Rohr. Ferner aus Aethylnaphtalin durch Einwirkung von Brom bei 180° und Zerlegung des entstandenen Produktes mit alkoholischem Kali (588). — Zu seiner **Darstellung** krystallisirt man die bei 265—275° siedenden Nebenprodukte von der Darstellung des Anthracens aus Alkohol um (586). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 95—103°; Siedep. 277·5° (Therm. ganz in Dampf). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1·0300—0·00073 (*t*—103°) (589). In kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich.

Umwandlungen. Beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht **Acenaphtylen**, $C_{12}H_8$. **Jod** verwandelt es bei 100° in eine klebrige, polymere Substanz. **Jodwasserstoff** liefert bei 100° einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ (?), bei 280° Dihydronaphtalin und Aethan. **Brom, Salpetersäure** und **Schwefelsäure** wirken substituirend. Einwirkung von **Carbaminsäurechlorid** liefert das Amid einer Acenaphtencarbonsäure (675). Einwirkung von **Chlor** s. (1154). Oxydation führt zu Naphtalsäure, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (586). Letztere ist von Bamberger und Philip als **peri-Derivat** erkannt worden, und damit die Constitution des Acenaphtens festgestellt (590). Die bei 215° schmelzende Nitronaphtoësäure, für welche durch Ekstrand, die 1-1'-Stellung erwiesen ist (591), geht durch Reduction, darauf folgende Diazotirung und Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction in Cyannaphtoësäure über, welche bei der Verseifung 1-1'-Naphtalindicarbonsäure liefert, identisch mit der Naphtalsäure (590).

Kaliumacenaphten. $C_{12}H_9K$. Beim Erwärmen von Acenaphten und Kalium (585).

Pikrat. $C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangerothe Prismen; Schmp 161—162° (586).

Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$. Aus Acenaphten durch Reduction mit Natrium in Amylalkohollösung (107). — Viscoses, farbloses Oel; Siedep. 249·5° (corrg.) bei 719 Millim. Druck. Geruch schwach aromatisch.

Dihydroacenaphtendibromid, $C_{12}H_{12}Br_2$. Aus Tetrahydroacenaphten (1 Mol.) und Brom (1 Mol.) in Chloroformlösung unter guter Kühlung (592). — Tafeln oder kurze Prismen; Schmp. 138°. Schwer in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in Benzol, Aether und Chloroform löslich. Alkoholisches Kali spaltet HBr ab und regenerirt Acenaphten.

Bromacenaphten, $C_{10}H_5Br \cdot C_2H_4$. Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Acenaphtens (593). — Tafeln; Schmp. 52—53°. — Oxydation giebt Bromnaphtalsäure.

Bei der Darstellung von Dihydroacenaphtendibromid entsteht als Nebenprodukt ein Oel, welches nach Entfernung des addirten Broms durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, ein Bromacenaphten liefert. — Oel; Siedep. 302—307° (592).

Dibromacenaphten, $C_{10}H_6(CHBr)_2$. Aus Acenaphtylen und Brom in Aether. — Nadeln; Schmp. 121—123° (593).

Dibromacenaphtenbromid, $C_{12}H_8Br_2 \cdot Br_4$. Aus Acenaphten und Brom in CS_2. — Krystalle (593).

Nitroacenaphten, $C_{10}H_5(NO_2)(CH_2)_2$. Durch Nitrirung in Eisessiglösung. Aus dem Produkte lässt sich durch Ligroin das Mononitroprodukt ausziehen (594). — Gelbe Nadeln; Schmp. 102°. Destillirt unzersetzt. Oxydation giebt Nitro-γ-naphtochinon und Nitronaphtalsäure.

Dinitroacenaphten, $C_{10}H_4(NO_2)_2(CH_2)_2$. Bleibt beim Behandeln des Nitrirungsproduktes mit Ligroin zurück (594). —Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig); Schmp. 206°.

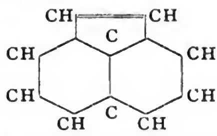
Monoamidoacenaphten, $C_{12}H_9 \cdot NH_2$. Durch Reduction der Mononitroverbindung (594). — Nadeln; Schmp. 108°. — $C_{12}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nadeln. — $(C_{12}H_9 \cdot NH_2 . HCl)_2PtCl_4$. Rothlichgelbe Nadeln. — Pikrat. — Zinndoppelsalz. —

Acetylchlorid giebt ein Monoacetylprodukt, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot C_2H_3O$; Schmp. 176°. — Essigsäureanhydrid liefert die Diacetylverbindung $C_{12}H_9 \cdot N(C_2H_3O)_2$; Schmp. 122°. — Benzoylverbindung, $C_{12}H_9 . NH \cdot C_7H_5O$; Schmp. 210°. — Thioharnstoff, $CS(C_{12}H_9 . NH)_2$; Schmp. 192°. — Senföl, $C_{12}H_9 \cdot N \cdot CS$; Schmp. 96° (594).

Diamidoacenaphten, $C_{12}H_8(NH_2)_2$. Aus Dinitroacenaphten durch Reduction. — Nadeln, sehr zersetzlich. — $C_{12}H_8(NH_2)_2 2HCl$. — $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HJ$. — Pikrat. Gelbe Nadeln (594).

Acenaphtylen, Naphtylenacetylen,

$C_{12}H_8$ =



Entsteht durch Ueberleiten von Acenaphten über schwach erhitztes Bleioxyd (595, 593). — Gelbliche Tafeln; Schmp. 92—93°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265—275°. In Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich. Oxydation führt zu Naphtalsäure. —

Pikrat. Gelbe Nadeln; Schmp. 201—202°. Addirt 1 Mol. Brom unter Bildung von Dibromacenaphten (s. d.), $C_{10}H_6(CHBr)_2$ (593). Dieses zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HBr und Bromacenaphtylen, $C_{10}H_6 \cdot C_2HBr$. Letzteres bildet bei Einwirkung von Brom das Dibromacenaphtylen, $C_{10}H_5Br \cdot C_2HBr$.

β-Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7C_6H_5$. Als solches ist sehr wahrscheinlich der bei der Einwirkung von Styrolenalkohol auf Phenylacetaldehyd, sowie beim Kochen von Phenylglykol mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ aufzufassen (596, 597). —

Dargestellt durch Eingiessen der nicht abgekühlten Mischung von 80 Grm. H_2SO_4 und 33 Grm. H_2O in die Lösung von 5 Grm. Phenylglykol in 10 Grm. H_2O. Das Gemisch wird einige Minuten gekocht, in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Glänzende Blättchen; Schmp. 101—101·5°; Siedep. 345—346° (i. D.) Mit Wasserdampf flüchtig.

Für die Auffassung als β-Phenylnaphtalin (nicht als Diphenylbutin, $\left.\begin{array}{l} C_6H_5 - C = CH \\ \qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad CH = C - C_6H_5 \end{array}\right)$ spricht das Verhalten seines Oxychinons bei der Oxydation, wobei sich Benzoësäure, Phtalsäure und eine Säure $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown CO \cdot COOH \end{array}$ bilden. In alkalischer Lösung entsteht dabei keine Phtalsäure (596).

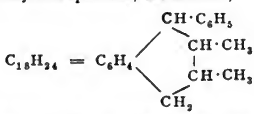
Durch Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk entsteht ein Körper $C_{16}H_{12}$, der seiner Bildungsweise nach wohl als α- oder β-Phenylnaphtalin angesehen werden kann (598, 599). — Blättchen; Schmp. 104°. Siedet oberhalb 340° — Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Hexanitroderivat, $C_{16}H_6(NO_2)_6$.

Beim Ueberleiten von Naphtalin und Brombenzol über glühenden Natronkalk oder Bimsteinstücke entsteht neben Diphenyl und Isodinaphtyl ein als β-Phenylnaphtalin (?) angesprochener Körper (600, 601) — Blättchen; Schmelzpunkt 101—102°. Blaue Fluorescenz, leicht löslich in heissem Alkohol.

Die beiden letzteren Phenylnaphtaline konnten mit dem zuerst angeführten nicht verglichen werden, da sie zu wenig untersucht sind.

Versuche der Einwirkung von Natrium auf β-Jodnaphtalin und Brombenzol oder von Quecksilberdiphenyl auf β-Jodnaphtalin haben nicht zum β-Phenylnaphtalin geführt. Auch konnten Derivate desselben synthetisch nicht erhalten werden (596).

Phenyldimethyltetrahydronaphtalin, Methronol,



Entsteht durch Kochen von je 10 Grm. Phenylmethacrylsäure mit 40 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure und 60 Cbcm. Wasser am Rückflusskühler (16—20 Stunden) (1117).

Weingelbes Oel von aromatischem Geruch; Schmp. 322—323°. Brom bildet ein halbflüssiges Produkt unter HBr Entwicklung. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure, Benzoësäure, o-Benzoylbenzoësäure und Anthrachinon.

Phenylnaphtylcarbazol, Imidophenylnaphtalin, $\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad\quad NH. \\ C_{10}H_6 \diagup \end{array}$

Vorkommen im Rohanthracen (602). — Bildet sich beim Durchleiten von β-Phenylnaphtylamin durch ein glühendes Rohr. —

Zu seiner Darstellung werden die Destillationsrückstände des Anthracens sublimirt, das Sublimat zwei Mal mit 10—12 Thln. Toluol ausgekocht, der Rückstand aus siedendem Anilin krystallisirt und das so erhaltene Produkt mit Alkohol gewaschen. Die jetzt noch grün-

lich gelb gefärbte Verbindung lässt sich durch kurzes Schmelzen mit Aetzkali oder durch Ueberführung in die Acetylverbindung und Zerlegen derselben nach dem Umkrystallisiren, farblos erhalten. —

Blättchen; Schmp. 330°; Siedep. 440—450°; sublimirt leicht. In kaltem Alkohol und Benzol so gut wie nicht löslich. 100 Theile absoluter Alkohol lösen in der Siedehitze 0·25 Theile. 100 Theile siedendes Toluol lösen 0·4 bis 0·5 Theile (603). In Eisessig und kaltem Anilin schwer, in siedendem Anilin leichter löslich. Die Lösungen fluoresciren blau. Verbindet sich nicht mit Säuren. Die durch Schmelzen mit Kali entstehende Verbindung wird durch Wasser zerlegt. Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure substituiren; bei der Oxydation entsteht ein Chinon.

Acetylphenylnaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!> N \cdot CO \cdot CH_3$. Durch 6—8stündiges Erhitzen des Carbazols mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid auf 230—240° (602). — Flache Prismen (aus Alkohol); Schmp. 121°. In Aether, Benzol, heissem Alkohol leicht, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Die Lösungen fluoresciren blau. Alkoholische Natronlauge verseift schon in der Kälte.

Nitrosophenylnaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!> N \cdot NO$. Durch Uebergiessen von 2 Theilen Carbazol mit 60 Theilen Aether und 60 Theilen Essigsäure und allmähliches Eintragen von 6—8 Theilen Kaliumnitrit. Man lässt einige Tage stehen bis sich alles gelöst hat, giebt dann 20 Theile Essigsäure und 2 Theile KNO_2 hinzu und verdunstet nach eintägigem Stehen die ätherische Lösung (602). — Röthliche Prismen; Schmp. 240°. Leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich. Natriumamalgam reducirt zu Phenylnaphtylcarbazol. In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali rothviolett.

Phenylnaphtylcarbazolin, $C_{16}H_{15}N$. Durch Reduction des Carbazols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200—250° (602). — Dicker Syrup, aus dem sich bei längerem Stehen Nadeln ausscheiden. Wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Oxydation mit $KMnO_4$ giebt Phtalsäure. — HCl Salz wird beim Kochen mit Wasser zerlegt. — Platinsalz unbeständiger gelber Niederschlag. — $C_{16}H_{15}N \cdot HJ$. Lange Nadeln.

α-Benzylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Ensteht bei Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Naphtalin und Benzylchlorid (604, 605).

Ferner durch Erwärmen einer Mischung von 160 Grm. Naphtalin mit 80 Grm. Benzylchlorid unter Zusatz von 4—5 Grm. Aluminiumchlorid auf 80--90°. Nach 8—10 Minuten giesst man die Mischung in warmes Wasser. Die nach dem Erkalten abgeschiedene feste Schicht wird getrocknet und destillirt, und das über 300° übergehende nach nochmaligem Fractioniren durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt (606, 607). — Blättchen, welche stark polarisiren; Schmp. 59°; Siedep. gegen 350°. Spec. Gewicht = 1·165 bei 0°. In kochendem Alkohol 1:30, bei 15° 1:60 löslich. In kaltem Aether uud Schwefelkohlenstoff 1:2 löslich. — Oxydation liefert α-Phenylnaphtylketon.

Pikrat. Gelbe Nadeln; Schmp. 100—101°.

Brom in Schwefelkohlenstoff bildet ein Monobrombenzylnaphtalin, $C_{17}H_{13}Br$ (605). Durch Eintragen von Benzylnaphtalin in rauchende Salpetersäure entsteht ein Trinitrobenzylnaphtalin, $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$ (605). Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure liefert eine Benzylnaphtalinsufonsäure, $C_{17}H_{13}(SO_3H)$. — $K \cdot C_{17}H_{13}SO_3 + H_2O$· Nadeln. Die andern Salze und die freie Säure sind amorph (605).

β-Benzylnaphtalin. Durch Erhitzen von Naphtalin und Benzylchlorid auf 160° unter Zusatz von Aluminiumchlorid (606, 607). — Prismen; Schmp. 55·5°; Siedep. gegen 350°. Spec. Gewicht = 1·176 bei 0°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol. In Alkohol von 15° 1:44 löslich. Oxydation führt zu β-Phenylnaphtylketon.

Chrysen, $\begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_{10}H_6 - CH \end{array}$, s. Bd. III, pag. 26.

Naphtanthracen, $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup \end{array} C_6H_4$. Entsteht aus Naphtanthrachinon,

$C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C_6H_4$, durch Zinkstaub und Ammoniak (608). — Sägenartig ausgezackte Blätter (aus Alkohol und Eisessig); Schmp. 141°. Fluorescirt intensiv gelbgrün.

Pikrat, $C_{18}H_{12} \cdot 2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothe Nadeln; Schmp. 133°.

α-α-Dinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2$. Entsteht neben zwei Isomeren beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin mit Antimon- oder Zinnchlorid durch glühende Röhren (609); beim Kochen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure (610); in sehr kleiner Menge bei Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin in Benzollösung (610); beim Glühen von Dinaphtyldichinon mit Zinkstaub (611) und bei der Reduction von β-Dinaphtol (612). Ferner aus Naphtidin und aus Dinaphtylin durch Diazotirung und Kochen mit Alkohol (548).

Am bequemsten dargestellt durch Destillation von 1 Thle. β-Dinaphtol mit 10—15 Thln. Zinkstaub. Das gelb gefärbte Destillat wird durch Destillation im Vacuum und Lösen in siedendem Eisessig gereinigt (1075)

Krystallisirt leicht in wechselnden Formen; Schmp. 154°. Siedep. gegen 440°. In Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich (610).

Pikrat, $C_{20}H_{14} \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothbraune Nädelchen; Schmp. 145° (612).

Hexachlordinaphtyl, $C_{20}H_8Cl_6$. Durch Einleiten von Chlor in die CS_2-Lösung des Dinaphtyls. — Gelbes Pulver. Natriumamalgam reducirt zu Dinaphtyl.

Dibromdinaphtyl, $C_{20}H_{12}Br_2$. Dünne Prismen; Schmp. 215°. Sehr beständig.

Hexabromdinaphtyl, $C_{20}H_8Br_6$. Gelbes Harz.

Durch Nitriren von α-α-Dinaphtyl in Eisessiglösung entstehen:

Mononitrodinaphtyl, $C_{20}H_{13}NO_2$. Orangegelbe, glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 188° (1075).

Dinitrodinaphtyl, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2$. Hellgelbe, voluminöse Nädelchen; Schmelzpunkt 280° (1075).

Tetranitrodinaphtyl, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure. — Gelbes Pulver; zu einer sehr unbeständigen Base reducirbar.

α-β-Dinaphtyl. Entsteht neben den beiden Isomeren beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und Zinnchlorid durch glühende Röhren. Das Produkt wird mit kaltem Ligroin ausgezogen und die beiden in Lösung gegangenen Dinaphtyle durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin getrennt (609). — Sechsseitige Platten; Schmp. 76°. In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich.

β-β-Dinaphtyl, Isodinaphtyl. Hauptprodukt beim Durchleiten von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes Rohr. Entsteht ferner beim Durchleiten von Naphtalindämpfen mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff durch eine glühende Röhre oder von Naphtalin und Bromnaphtalin über glühenden Natronkalk (609). — Tafeln mit schwach blauer Fluorescenz; Schmelzpunkt 187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol, leicht in Schwefelkohlenstoff. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 160° giebt Phtalsäure; mit CrO_3 und Eisessig entsteht Isodinaphtylchinon (613).

Chlorirung in Schwefelkohlenstofflösung giebt Tetrachlordinaphtyl, $C_{20}H_{10}Cl_4$. —

Amorph. Durch anhaltendes Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt bei 350° wird es in Perchlorbenzol und Perchloräthan gespalten (614).

Durch Einwirkung von Brom ist ein Heptabromdinaphtyl, $C_{20}H_7Br_7$, erhalten worden (614).

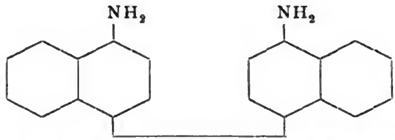
Durch Erhitzen von Isodinaphtyl mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Monosulfosäuren, als [α-] und [β-] Säure bezeichnet. [β-] Säure und Salze sind schwerer löslich als die Isomeren (615, 616).

Bei 5—6 stündigem Erhitzen von Isodinaphtyl mit 0·7 Theilen Schwefelsäure auf 180—200° sollen zwei Disulfosäuren entstehen, von denen das Ba-Salz der [β-] Säure schwerer in Wasser löslich ist als das der [α-] Säure (616).

Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure entsteht eine Isodinaphtyltetrasulfonsäure, deren Bleisalz, $Pb_2 \cdot C_{20}H_{10}S_4O_{12} + 6H_2O$, in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich ist (616).

Diamidodinaphtyle. In derselben Weise wie Hydrazobenzol sich bei der Behandlung mit Mineralsäuren umlagert unter Bildung von Benzidin und Diphenylin, bildet auch das α-α-Hydrazonaphtalin beim Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure auf 70—80° zwei Diamidodinaphtyle, das Naphtidin und das Dinaphtylin (548).

Naphtidin,

$(C_{10}H_6 \cdot NH_2)_2 =$  (?)

Bei der Umlagerung des α-α-Hydrazonaphtalins entsteht das Naphtidin nur in untergeordneter Menge neben Dinaphtylin.

In guter Ausbeute wird es erhalten durch Lösen des Azonaphtalins in 45 Theilen heissem Eisessig und Zusatz einer Zinnchlorürlösung aus 1 Theil Zinnsalz, 2 Theilen Salzsäure und 2—3 Theilen Wasser. Concentrirte Salzsäure fällt das darin schwer lösliche Chlorhydrat des Naphtidins aus (548). —

Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 198°. —

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Silberglänzende Blättchen. — $C_{20}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$. Aeusserst schwer löslich. — Diacetylderivat, $C_{20}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$. Schmp. über 300°

Platinsalz der Diazoverbindung, $(C_{10}H_6N \cdot N \cdot Cl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Durch Eliminirung der NH_2 Gruppen erhält man α-α-Dinaphtyl. — Chromsäure bildet zuerst 1-4-Naphtochinon, dann Phtalsäure.

Dinaphtylin, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot NH_2 \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot NH_2 \end{matrix}$. Hauptprodukt der Einwirkung verdünnter Säuren auf Hydrazonaphtalin (548). — Blättchen; Schmp. 273°. Salze leicht löslich, spalten beim Kochen mit Säuren (selbst Essigsäure und Pikrinsäure) Ammoniak ab. — $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. — Mit Chromsäure entsteht Phtalsäure, wahrscheinlich kein 1·4·Naphtochinon. Ersatz der NH_2 Gruppen durch Wasserstoff führt ebenfalls zu α-α-Dinaphtyl.

Ein drittes Diamidodinaphtyl entsteht durch Reduction des Dinitro-α-α-Dinaphtyls mit Zinkstaub und Eisessig (1075).

Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, bildet feine Nädelchen. In Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Färbt sich an der Luft rasch grün. Chromsäuregemisch oxydirt zu Phtalsäure.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{14}N_2 \cdot (C_2H_3O)_2$, Nädelchen; Schmp. oberhalb 300°. In den bekannten Lösungsmitteln unlöslich.

Diimidodinaphtyl (?), $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$. Aus dem Chlorhydrat durch Eisenchlorid. Reductionsmittel regeneriren das Diamidodinaphtyl (1075).

Ein Tetraäthyldiamidodinaphtyl, $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot(C_2H_5)_2, \\ | \\ C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$, entsteht durch Erhitzen von α-Diäthylnaphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure auf 190—210° (neben Diäthylnaphtylaminsulfosäure (617). — Nadeln, die sich am Lichte schwärzen; Schmp. 190°. Siedet unzersetzt über 360°. — $C_{28}H_{32}N_2\cdot 2HCl$. Seideglänzende Platten.

Dinaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \diagdown \\ | \qquad NH. \\ C_{10}H_6 \diagup \end{matrix}$ Entsteht durch Kochen von salzsaurem Dinaphtylin mit Salzsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak (548). — Lange Nadeln (aus Eisessig oder Benzol); Schmp. 216°. Sublimirt unzersetzt.

In concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löslich; eine Spur Salpetersäure erzeugt in dieser Lösung eine tief dunkelgrüne Färbung, welche der mit Carbazol erhaltenen täuschend ähnlich ist.

Keine basischen Eigenschaften. Natriumnitrit erzeugt ein Nitrosamin, kleine übrr 300° schmelzende, gelbe Blättchen. — Acetylderivat. Blättchen; Schmp. über 300°. — Pikrat, $C_{20}H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothe Nadeln; Schmp. 226°.

Ein Dinaphtylcarbazol, Dinaphtylenimid entsteht ferner durch langes Erhitzen von β-Dinaphtol mit dem vierfachen Gewichte Chlorzinkammoniak auf 320—330° (612). — Nadeln; Schmp. 159° (corrg.).

Pikrat, $C_{20}H_{13}N\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Schwarze, violettblau glänzende Nädelchen, Schmp. 219°. — Acetylverbindung, $C_{20}H_{12}N\cdot C_2H_3O$. Nadeln; Schmp. 144°.

Phenyldinaphtylenimid, $C_{20}H_{12}\cdot N\cdot C_6H_5$. Aus β-Dinaphtol und Chlorzinkanilin bei 280—330° (612). — Nadeln; Schmp. 144°. —

Pikrat, $C_{26}H_{17}N\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothbraune Nädelchen; Schmp. 169°.

Ein Körper von der Zusammensetzung des Dinaphtylnaphtalins, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C_{10}H_7 \\ \diagdown C_{10}H_7 \end{matrix}$, ist aus dem Einwirkungsprodukte von Aethylenbromid auf Naphtalin bei Gegenwart von Chloraluminium isolirt worden (607). — Blättchen; Schmp. ca. 300°.

Benzylnaphtylmethan, $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2C_6H_5$. Aus Benzylnaphtylketon durch Jodwasserstoff und Phosphor (1059). — Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Chrysen.

Diphenylnaphtylmethan, $(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot C_{10}H_7$. Entsteht durch Erhitzen von Benzhydrol mit Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf 140—145° (622). — Je nach dem Lösungsmittel zwei Modificationen, Schmp. 134° und 149°. Sublimirt unzersetzt.

α-Dinaphtylmethan, $CH_2(C_{10}H_7)_2$.

Dargestellt durch langsamen Zusatz von 10 Thln. conc. Schwefelsäure zu einer kalt gehaltenen Lösung von 5 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform. Nach 12stündigem Stehen setzt man 30 Thle. Wasser hinzu, destillirt das Chloroform ab und zieht den abfiltrirten Niederschlag mit Aether aus. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Produkt wird destillirt und die über 300° siedenden Antheile aus Alkohol umkrystallisirt (618).

Kurze Prismen; Schmp. 109°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. In Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. In siedendem Alkohol 1:15, in kaltem 1:120 löslich. Bleibt bei 24stündigem Erhitzen mit Chromsäuremischung auf 140° fast unverändert. Rauchende Schwefelsäure wirkt sulfurirend.

Pikrat, $C_{21}H_{16}\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothgelbe Prismen; Schmp. 142—143°.

Dibromdinaphtylmethan, $C_{21}H_{14}Br_2$. Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung (618). — Nadeln; Schmp. 193°.

Tetranitrodinaphtylmethan, $CH_2[C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure (618). — Blättchen, die sich bei 260—270° zersetzen ohne zu schmelzen.

β-Dinaphtylmethan, $CH_2(C_{10}H_7)_2$. Durch Reduction von β-β-Dinaphtylketon, $CO(C_{10}H_7)_2$, mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 180° (619). — Nädelchen; Schmp. 92°.

Dibromderivat, $C_{21}H_{14}Br_2$. Schmp. 164°. — Tetranitroderivat, $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$; Schmp. 150—160°.

Tetramethyldiamidodi-α-naphtylphenylmethan, $C_6H_5\cdot CH[C_{10}H_6N(CH_3)_2]_2$. Entsteht durch Erhitzen von Dimethyl-α-naphtylamin mit Benzaldehyd unter Zusatz von Chlorzink oder wasserfreier Oxalsäure auf 110—120° (1133). — Farblose, glänzende Krystalle (aus Benzol durch Zusatz von Aether); Schmp. 188—189°. In Alkohol und Aether schwer, in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Durch Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil wird es nicht in sein Carbinol übergeführt.

Hexamethyltriamidodi-α-naphtylphenylmethan, $CH\begin{matrix}\diagup [C_{10}H_6N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$. Bildet sich analog dem vorhergehenden Körper aus Dimethyl-α-naphtylamin und Dimethyl-p-amidobenzaldehyd (1133). — Farblose Nadeln; Schmp. 178—179°. Aus diesem lässt sich nicht zu einem Farbstoff oxydiren.

Ein Trinaphtylmethan, Schmp. 189—190°, scheint bei Einwirkung von Chloroform und Aluminiumchlorid auf Naphtalin zu entstehen (620).

Trinaphtylcarbinol, $(C_{10}H_7)_3\cdot C(OH)$. Aus Naphtalin und Chlorpikrin durch Aluminiumchlorid (623). — Krystallinisches, bräunlichgelbes Pulver. Backt bei 180° zusammen, bei 278° völlig geschmolzen.

Symm. α-α-Dinaphtyläthan, $C_{22}H_{18} = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_7$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduction von α-Naphtoëthiamid durch Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung (1153). — Sechsseitige, glänzende Tafeln (aus alkoholhaltigem Benzol); Schmp. 160°. In Benzol und Chloroform leicht, in Aether weniger, in Alkohol schwierig löslich.

Symm. β-β-Dinaphtyläthan. Als Nebenprodukt bei der Reduktion von β-Naphtoëthiamid erhalten (1153).

Silberweisse, perlmutterglänzende Tafeln (aus siedendem Benzol oder Chloroform); Schmp. 253°. In Aether und Alkohol selbst bei Siedetemperatur wenig löslich. Die Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz.

Dinaphtyltrichloräthane, $CCl_3\cdot CH(C_{10}H_7)_2$. Zwei isomere Körper dieser Zusammensetzung entstehen, wenn zu einem Gemisch von 3 Thln. Chloral, 8 Thln. Naphtalin und 6 Thln. Chloroform unter Abkühlung 6 Thle. englische und dann 6 Thle. rauchende Schwefelsäure gegeben werden (621).

Die [α-]Verbindung, welche in Alkohol bedeutend löslicher ist als das β-Derivat, ist bis jetzt nicht ganz rein erhalten worden.

Die [β-]Verbindung schmilzt bei 156°. Kochende Chromsäuremischung wirkt nicht ein. —

Rauchende Salpetersäure liefert ein Tetranitroderivat, $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$. Schmp. 258° (621). Durch Glühen mit Zinkstaub entstehen Naphtalin, Dinaphtylacetylen, $C_{22}H_{14}$, und Dinaphtylanthrylen, $C_{22}H_{12}$.

Durch Erhitzen der beiden Dinaphtyltrichloräthane mit alkoholischem Kali oder durch Destillation für sich oder mit Kalk entstehen zwei

Dinaphtyldichloräthylene, $(C_{10}H_7)_2C:CCl_2$ (621).

α-Verbindung. Nadeln; Schmp. 149—150°. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in siedendem leichter, in Aether, Benzol, Cloroform sehr leicht löslich.

Tetranitroprodukt, $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. Schmp 213—214°.

β-Verbindung. Prismatische Säulen (aus Benzol); Schmp. 219°. Siedet oberhalb 360°. Schwer in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform, sehr leicht in Benzol löslich.

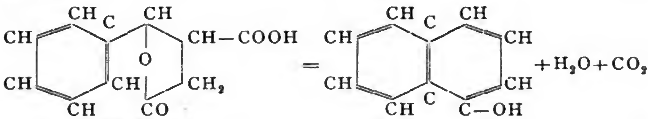
Tetranitroprodukt, Schmp. 292—293°.

Dinaphtylacetylen, $C_{10}H_7 \cdot C \vdots C \cdot C_{10}H_7$. Beim Erhitzen von β-Dinaphtyltrichloräthan mit Zinkstaub oder Natronkalk (621). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 225°.

Dinaphtylanthrylen, $C_{22}H_{12}$. Aus β-Dinaphtyltrichloräthan beim Erhitzen mit Zinkstaub (621). — Blätter (aus Benzol) Schmp. 270°. Sublimirt.

8. Naphtole.

α-Naphtol, $C_{10}H_7 \cdot OH$. Vorkommen im Steinkohlentheer (654). — Bildet sich aus α-Naphtylamin durch Diazotirung und Kochen mit Wasser (635), bei Einwirkung von Kali auf α-Brom- oder α-Jodnaphtalin (636), aus Oxynaphtoësäuren durch Kohlensäureabspaltung, durch Oxydation von Naphtalin mit Wasserstoffsuperoxyd (?) (640), aus Dichlornaphthydrenglykol durch Wasser und Zinkstaub (641) und synthetisch bei 5—10 Minuten langem Sieden von Phenylparaconsäure (106):



Phenylparaconsäure α-Naphtol.

Technisch dargestellt durch Schmelzen von a-Naphtalinsulfosäure mit Kali (637—639). Der Process wird analog wie die Darstellung des β-Naphtols ausgeführt (s. d.).

Glänzende, monokline Nadeln; Schmp. 94°; Siedep. 278—280°. Spec. Gew. = 1·224 bei 4°. Brechungsvermögen s. (32). Molekularbrechungsvermögen s. (33). Molekularvolumen s. (741). Neutralisationswärme durch Natron = 3·04 Cal. (642). Riecht phenolartig, schmeckt brennend. In Alkohol, Aether, Benzol und Chlorotorm leicht, in heissem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; mit Wasserdampf zuerst flüchtig. Ein zuerst mit Naphtollösung, dann mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn färbt sich im Sonnenlichte grün, dann rothbraun. In wässeriger Naphtollösung erzeugt Chlorkalk eine tief dunkelviolette Färbung und Fällung, welche beim Erwärmen braun, auf Zusatz von Ammoniak wieder farblos wird; Eisenchlorid bewirkt eine weisse, bald in violett übergehende Trübung unter Abscheidung von α-Dinaphtol. Beim Kochen an der Luft geht α-Naphtol in α-Dinaphtylenoxyd über; ebenso beim Erhitzen im Rohr auf 350—400° entsteht dieser Körper neben andern Produkten, Naphtalin etc. (643). Bildet beim Erhitzen mit Ammoniak α-Naphtylamin, jedoch weniger leicht als das β-Naphtol. Ebenso wird mit Chlorcalciumanilin viel weniger Phenylnaphtylamin gebildet als bei β-Naphtol (365). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 270° entsteht hauptsächlich α-Acetnaphtalid, mit Ammoniumformiat auf 250° α-Naphtylamin und Kohlenoxyd (336). Conc. Schwefelsäure in der Kälte liefert Naphtylschwefelsäure (644). Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Chlorzink auf 200° entsteht Naphtyläther (645). Mit Alkohol und Salzsäure bei 150° bildet sich Naphtoläthyläther (646). Salpetrige Säure verwandelt es in ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-β-naphtol. Phosphorpentachlorid führt bei 100° in Trinaphtylphosphat, $(C_{10}H_7)_3PO_4$ über, bei 150° in α-Chlornaphtalin (647). Erhitzen mit Oxalsäure und conc. Schwefelsäure

liefert das Anhydrid der Säure $C_{22}H_{14}O_3$ (648). Giebt mit Chloroform und Kalilauge dieselbe Reaction wie β-Naphtol. Das Aluminiumsalz $Al(OC_{10}H_7)_3$ zerfällt bei der Destillation in Aluminiumoxyd, Naphtalin, Isodinaphtyl und einen Körper $C_{20}H_{14}O$ (?) (648). Natrium, in geschmolzenes Naphtol eingetragen, bewirkt Wasserstoffentwicklung. Die Lösung des Naphtols in Alkalien färbt sich an der Luft dunkel und scheidet beim Einleiten von Kohlensäure das Naphtol wieder ab (649). Durch Natrium und Kohlensäure entsteht eine Oxynaphtalincarbonsäure, Schmp. 186° (649, 650). Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Dichlornaphtochinon (229). Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung giebt Phtalsäure, in alkalischer Lösung o-Carboxyphenylglyoxylsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO\cdot COOH\end{cases}$ (651). Benzotrichlorid liefert einen grünen Farbstoff (655.)

Das technische Produkt ist eine geschmolzene, dann erstarrte, krystallinische Masse, welche gewöhnlich einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als den angegebenen. Es soll farblos sein, sich an der Luft nicht bräunen und in verdünntem Alkali bis auf einen geringen Rückstand sich lösen.

Innerlich genommen geht α-Naphtol nur zum geringen Theil in α-Naphtolschwefelsäure, zum grössten in α-Naphtolglycuronsäure, $C_{16}H_{16}O_7 + H_2O$, über (652). Es ist weniger giftig als β-Naphtol. Die tötliche Dosis beträgt per os 9 Grm., subcutan 3·5—4 Grm. pro 1 Kilo Körpergewicht (653).

Pikrat, $C_{10}H_8O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine, orangegelbe Nadeln; Schmp. 189—190° (654).

Tetrahydro-α-naphtol, $C_{10}H_{11}\cdot OH$. Aus Tetrahydro-α-naphtylamin durch Diazotirung und Kochen mit Wasser (361). — Grosse, glänzende, silberweisse Tafeln; Schmp. 68·5—69°. Siedep. 264·5—265° bei 705 Millim. Druck. In den organischen Solventien äusserst leicht, schwieriger in heissem Wasser, noch weniger in kaltem löslich. Chlorkalk erzeugt in der wässrigen Lösung eine schwache, gelblichweisse Trübung. Eisenchlorid wirkt erst nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen ein unter Bildung weisser Flocken.

Aether des α-Naphtols.

α-Naphtolmethyläther, α-Naphtanisol, $C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_3$. Entsteht aus α-Naphtol durch Kali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung (656, 657), durch Ueberleiten von Chlormethyl über Naphtolnatrium bei 280° (658) und beim Erhitzen von 3 Thln. Naphtylamin mit 3 Thln. Holzgeist und 4 Thln. Chlorzink auf 180—200° (660).

Am besten dargestellt durch 4stündiges Erhitzen von 25 Thln. α-Naphtol mit 25 Thln. absol. Methylalkohol und 10 Thln. conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler auf 125° unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule. Das Product wird in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel nach dem Waschen mit verdünntem Alkali (zur Entfernung unangegriffenen Naphtols) rectificirt (659).

Nach Orangen riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —10°; Siedep. 269° (corrg.); spec. Gew. = 1·09636 bei 13·9°/4°. Brechungsvermögen s. (32). In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Methylalkohol wenig, in Wasser fast nicht löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. — Salzsäure spaltet bei 150° in α-Naphtol und Chlormethyl. — Pikrat rothe Nadeln.

α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. Bildung und Darstellung analog denen des Methyläthers (649, 659—661). — Flüssig, von eigenthümlichem Geruch; bleibt bei —5° flüssig; Siedep. 280·7° (corrg.). Mit Wasserdampf flüchtig.

α-Naphtolpropyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$. Flüssig. Siedep. 298—299° (corrg.) bei 762° Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·04471 bei 18·4°/4°. Brechungsvermögen s. (32).

α-Dinaphtyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Bildet sich aus α-Naphtol durch Erhitzen mit 22proc. Schwefelsäure auf 200°, durch Kochen mit 50proc. Schwefelsäure (646), durch Erhitzen von α-Naphtol mit 2 Thln. Chlorzink auf 180—200° und beim Einleiten von Salzsäuregas in siedendes α-Naphtol (643). — Blättchen; Schmp. 110°. Destillirt unzersetzt. In Alkohol und Eisessig in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich; in Benzol und Aether leicht löslich. —

Pikrat, $C_{20}H_{14}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Morgenrothe Prismen. Schmp. 114—115·5°.

α-Naphtoläthylenäther, $C_2H_4(O \cdot C_{10}H_7)_2$. Aus α-Naphtolnatrium und Aethylenbromid (662). — Blättchen; Schmp. 125—126°.

Säureester des α-Naphtols.

Trinaphtylphosphat, $(C_{10}H_7O)_3PO$. Entsteht bei gelindem Erwärmen (nicht über 100°) von äquivalenten Mengen α-Naphtol und Phosphorpentachlorid (647, 649). Dargestellt durch gelindes Sieden von 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit reichlich 3 Mol. α-Naphtol (663.) — Nadeln; Schmp. 144·5—145°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Bei der Destillation mit Cyankali entsteht α-Naphtonitril und α-Naphtol.

Tetranaphtylsilicat, $(C_{10}H_7O)_4Si$. Aus α-Naphtol und Chlorsilicium. — Nadeln; Siedep. 425—430° bei 300 Millim. Druck (664).

α-Naphtolacetat, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_3O$. Aus α-Naphtol und Acetylchlorid und aus α-Naphtol und Essigsäure bei 200° (649, 646, 665, 666). — Breite Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol); Schmp. 49°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser zersetzt. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entsteht v-Oxyphtalsäure und drei chinonartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper, Schmp. 120—121°, Schmp. 118—119° und Schmp. 113—114° (665).

α-Naphtyläthylkohlensäureester, $CO\begin{cases}O \cdot C_2H_5\\O \cdot C_{10}H_7\end{cases}$. Aus Chlorkohlensäureester und α-Naphtolkalium (667). — Rhombische Tafeln; Schmp. 31°. Zerfällt beim Kochen in Kohlensäure, Alkohol und

α-Dinaphtylenketonoxyd, $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_{10}H_6$.

$$2C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Feine, schwefelgelbe Nadeln; Schmp. 240°. Schmelzendes Kali zerlegt in CO_2 und α-Naphtol.

Carbaminsäurenaphtylester, $CO\begin{cases}O \cdot C_{10}H_7\\NH_2\end{cases}$. Entsteht durch Einwirkung von α-Naphtol auf Harnstoffchlorid (Carbaminsäurechlorid) (675). — Nadeln; Schmp. 158°.

Phenylcarbaminsäurenaphtylester, $CO\begin{cases}O \cdot C_{10}H_7\\NH \cdot C_6H_5\end{cases}$. Aus Phenylcarbimid und α-Naphtol (668,669). — Nadeln; Schmp. 178,5°. Zerfällt bei der Destillation in Naphtol und Phenylcarbimid.

Naphtoxyessigsäure, $C_{10}H_7O \cdot CH_2COOH$. Aus α-Naphtol und Monochloressigsäure durch Einwirkung von Kalilauge (670). — Prismen; Schmp. 190°.

$K \cdot C_{12}H_9O_3 + H_2O$. Lange, flache, seidenglänzende Krystalle. — $NH_4 \cdot A^*$. Nadeln; Schmp. 119—120°. — $BaA^*_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $MgA^*_2 + 6$ bis $6\frac{1}{2}H_2O$. Täfelchen. — $PbA^*_2 + 5H_2O$. — Aethylester. Schmp. 173—174°. — Amid. Schmp. 155°.

Orthooxalsäuredinaphtylester, $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Durch Erhitzen von α-Naphtol und wasserfreier Oxalsäure in Eisessiglösung (671). — Schmilzt nicht unzersetzt bei 163°.

Substitutionsprodukte des α-Naphtols.

Halogenderivate.

1-4'-Chlornaphtol, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot OH$ entsteht synthetisch beim Destilliren von o-Chlorphenylparaconsäure (850). Feine Nädelchen (aus Wasser), Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff); Schmp. 131·5°. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelblich weisse Fällung, mit Chlorkalk ein hellvioletter Niederschlag, mit Diazonaphtalinsulfonsäure in alkalischer Lösung dieselbe intensive dunkelbordeaurothe Färbung wie mit α-Naphtol.

Acetat $C_{10}H_6Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättrige Krystalle; Schmp. 53°.

Pikrat $C_{10}H_6Cl(OH)$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangefarbene Nädelchen; Schmp. 160° (850).

2-1'-Chlornaphtol. Durch Destillation von p-Chlorphenylparaconsäure (850). — Nadeln; Schmp. 123°. Geruch schwach jodoformartig. Mit Eisenchlorid gelblichweisse Fällung, die nach kurzer Zeit lebhaft violett wird. Gegen Chlorkalk und Diazonaphtalinsulfonsäure reagirt es wie das 1-4'-Derivat.

Acetat. Hellbraunes Oel.

Pikrat. Orangerothe, seidenglänzende Nadeln; Schmp. 139° (850).

3-1'-Chlornaphtol. Durch Destillation von m-Chlorphenylparaconsäure (850). — Lange Prismen (aus Schwefelkohlenstoff); Schmp. 94°. Färbt sich am Lichte rasch grauviolett. — Eisenchlorid ruft eine gelbliche, bald grauviolett und braun werdende Fällung hervor. Verhalten gegen Chlorkalk und Diazonaphtalinsulfonsäure wie beim 1-4'-Derivat.

Acetat. Rhombische Tafeln; Schmp. 47°.

Pikrat. Gelbrothe, seidenglänzende Nadeln; Schmp. 165° (850.)

2-1-(?) Chlornaphtol. Bildet sich neben Dichlornaphtol beim Chloriren von α-Naphtol in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (672). — Schmelzpunkt gegen 54°.

Chlornaphtol. Aus α-naphtolsulfonsaurem (SCHÄFFER'schem) Salz mit 2 Mol. PCl_5 (647). — Hellziegelrothe Nädelchen; Schmp. 57°. Oxydation mit Salpetersäure führt zu 1-4-Naphtochinon. Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefern nur Phtalsäure.

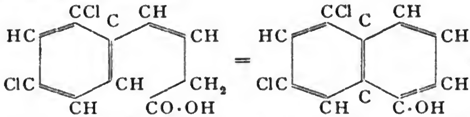
Ein Chlornaphtol vom Schmp. 109° entsteht beim Destilliren von Dichlornaphthydrenglykol mit Salzsäure (79).

2-3-1-Dichlornaphtol, $C_{10}H_5Cl_2(OH)$. Aus α-naphtol-α-sulfonsaurem Salz durch Erhitzen mit 2½ Mol. PCl_5 auf 100—120° (673). — Nadeln; Schmp. 101°. — Mit PCl_5 entsteht 1-2-3-Trichlornaphtalin, Schmp. 90°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure, Chromsäure zu Dichlor-1-4-naphtochinon.

1-3-4-Dichlornaphtol. Entsteht durch Chloriren von α-Naphtol in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (672, 974), sowie durch Reduction von Trichlor-α-ketonaphtalin und Tetrachlor-α-ketonaphtalin (974). — Biegsame, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 107—108°. Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Beim Erhitzen auf 180° wird reichlich Chlorwasserstoff abgegeben, und es entsteht ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, sublimirender Körper, der möglicher Weise der Naphtase analog constituirt ist, von der Formel $C_{20}H_{10}Cl_2N_2$ (?). — Verdünnte Salpetersäure liefert Phtalsäure und Monochlornaphtochinon (Schmp. 117—118°) (974); Chromsäure liefert das letztere.

Acetylderivat, $C_{10}H_5Cl_2(O \cdot C_2H_3O)$. Mittelst Acetylchlorid. — Dicke Nadeln; Schmp. 74—76° (974).

1·3·4'-Dichlornaphtol bildet sich durch kurzes Siedenlassen von o-p-Dichlorphenylparaconsäure:



+ H_2O (1122).

Grosse Prismen (aus Schwefelkohlenstoff); Schmp. 132°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Naphtalin; Erhitzen mit wässrigem Ammoniak liefert 1·3·4'-Dichlornaphtylamin

1·2·3·4-Trichlornaphtol, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\cdot OH = CCl\\ \quad | \\ CCl = CCl\end{array}\right.$. Entsteht durch Reduction des Pentachlorketohydronaphtalins mit Natriumsulfit in Eisessiglösung (974). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 159—160°. In Aether leicht, in Alkohol und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Oxydation mit Chromsäure giebt als Hauptprodukt Dichlor-1·4-naphtochinon; Salpetersäure liefert Dichlor-1·2-naphtochinon neben wenig Dichlor-1·4-naphtochinon.

Acetylderivat. Lange, glänzende Nadeln; Schmp. 123—124°.

Bromnaphtoläthyläther, $C_{10}H_6Br(OC_2H_5)$. Durch Bromiren von α-Naphtoläthyläther (674). — Prismen; Schmp. 48°.

1·3·4-Dibromnaphtol, $C_{10}H_5Br_2(OH)$. Durch Bromiren von α-Naphtol in Eisessiglösung (676) und durch Diazotirung von Dibrom-α-naphtylamin (677, bis 679). — Schmp. 111°. Siedet nicht unzersetzt. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt zu Phtalsäure. Alkoholisches Kali liefert Trioxynaphtalin. Mit Anilin entsteht in der Kälte das Salz $C_{10}H_5Br_2(OH)\cdot C_6H_7N$, beim Kochen

1·2-Naphtochinondianilid, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{l}O\\ | \\ N\cdot C_6H_5\end{array}\right.$.

Durch Einwirkung von Brom im Ueberschuss auf α-Naphtol entsteht ein Körper, welcher »vielleicht« ein Bromadditionsprodukt des Dibromnaphtols ist, $C_{10}H_5Br_2(Br_4)OH$ (680). — Sehr unbeständig, schmilzt bei 153° unter Entwicklung von Br und HBr.

Pentabromnaphtol, $C_{10}H_2Br_5\cdot OH$. Durch Bromiren von α-Naphtol bei Gegenwart von Aluminiumbromid (680). — Nädelchen; Schmp. 238—239°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Cumol. — Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert erst Tetrabrom-1·4-naphtochinon, dann Dibromphtalsäure. — $C_{10}H_2Br_5K$ und $C_{10}H_2Br_5Na$. Nadeln.

Sulfoderivate des α-Naphtols.

Erhitzt man 2 Mol. α-Naphtol mit 1 Mol. Schwefel, zweckmässig unter Zusatz von Bleioxyd, auf 160—180°, so entsteht Schwefelwasserstoff und geschwefeltes Naphtol, vielleicht $(C_{10}H_6\cdot OH)_2S$, dessen genaue Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. In alkalischer Lösung verbindet sich dieses mit 1 Mol. Diazoverbindung zu braunen bis braunvioletten Azofarbstoffen (681).

Die Sulfonsäuren des α- und β-Naphtols wurden zuerst im Jahre 1869 von SCHÄFFER dargestellt (688), gewannen jedoch erst zehn Jahre später eine Bedeutung für die Technik, als man in ihnen ein werthvolles Material zur Darstellung von Azofarbstoffen entdeckt hatte. Sie sind vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus nur sehr wenig untersucht worden, und die in den Patentschriften enthaltenen Angaben sind nicht immer sehr genau und widersprechen einander oft.

Da eine Beschreibung aller hierher gehörigen Patente nicht in den Rahmen

dieses Werkes passt, so sei hier verwiesen auf »SCHULTZ, Steinkohlentheer, 1886, pag. 624 u. f.«

1-2- (oder 1-3-)Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)\cdot SO_3H$. Entsteht beim Sulfuriren von α-Naphtol in Eisessiglösung bei Temperaturen unterhalb 75° neben dem 1-4-Derivat (673). —

Zur technischen Darstellung (682) werden 144 Kgrm. α-Naphtol in dem gleichen bis doppelten Gewicht wasserfreien Eisessigs bei 100° gelöst und dann nach dem Erkalten auf 60° in die Lösung 100 Kgrm. rauchende Schwefelsäure von 80 % Anhydridgehalt oder 116·5 Kgrm. Schwefelsäurechlorhydrin, oder 80 Kgrm. Schwefelsäureanhydrid eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 75° steigt. Man überlässt nun die Mischung 5—6 Stunden bei 50 bis 60° sich selbst, giesst sie darauf in 5 Thle. Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt die freie Schwefelsäure und die gebildete Sulfosäure. Erstere kann auch zunächst durch Kalk ausgefällt werden. In diesem Falle braucht man später 98·5 Kgrm. kohlensauren Baryt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts und dem Abdestilliren der Essigsäure scheidet sich das Barytsalz der neuen Säure ab, welches dann abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird.

Die freie Säure bildet feine, lange Nadeln; Schmp. 90°. Sie ist sehr wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer verdünnten Lösungen unter Abscheidung von α-Naphtol. Mit Eisenchlorid wird die Säure violettroth, dann rasch braun. Die Salze zersetzen sich ebenfalls beim Kochen.

$K\cdot C_{10}H_7O\cdot SO_3$. Silberglänzende Blättchen. — $Na\cdot A^*$. Nädelchen. Beide leicht löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + H_2O$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $Pb\cdot A^*_2 + H_2O$. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Bei Einwirkung von PCl_5 auf das NaSalz wird nicht das Chlorid der Säure erhalten, denn selbst bei Anwendung von weniger als 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Natronsalz in Chloroformlösung bei einer Temperatur unter 50° entsteht 2-3-1-Dichlornaphtol und etwas 1-2-3-Trichlornaphtalin (673).

1-4-Naphtolsulfosäure. Entsteht durch Diazotirung von Naphtionsäure und darauf folgendes Kochen mit Wasser (690—692, 849).

Man trägt die durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Naphtionsäure erhaltene 1-4-Diazonaphtalinsulfonsäure so lange in ein siedendes Gemisch von 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 400 Grm. Wasser ein, als dieselbe unter Aufschäumen gelöst wird, sättigt dann mit Bleicarbonat in der Siedehitze, filtrirt und entfärbt durch Kochen mit Thierkohle. Aus der durch Schwefelwasserstoff entbleiten Lösung erhält man die freie Säure durch Stehenlassen über Schwefelsäure (849).

Durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln; Schmp. bei schnellem Erhitzen gegen 170° unter Gasentwicklung. Mit Eisenchlorid entsteht eine unbeständige blaue Färbung, die beim Erwärmen in Roth übergeht. — Kaliumbichromat führt sehr leicht in Naphtochinon über. — Goldchlorid giebt bei gelindem Erwärmen eine violettrothe Färbung, welche beim Aufkochen unter Metallabscheidung verschwindet.

Das Na-Salz ist in 90 proc. Alkohol äusserst leicht löslich; die Salze der SCHÄFFER'schen Säure wenig oder nicht löslich. Mit Diazoverbindungen entstehen ponceau- bis kirschrothe Farbstoffe, während die SCHÄFFER'sche Säure orangerothe bis braune Farbstoffe liefert.

Mit Diazonaphtionsäure entsteht bei Gegenwart von viel essigsaurem Natron in wässriger Lösung ein schönes, blaustichiges Roth, Azorubin S., welches durch Säuren und Alkalien nicht verändert wird. —

1-4′-Naphtolsulfonsäure entsteht durch Diazotirung von Naphtalidinsulfonsäure und Kochen mit Wasser (658, 849) oder durch Schmelzen von 1-4′-naphtalindisulfonsaurem Natron mit 3—4 Thln. Aetznatron bei 160—190° (687).

Undeutlich krystallisirte, zerfliessliche Masse; Schmp. 110—120°. Durch Einwirkung von diazotirtem Anilin, Toluidin, Xylidin, α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren auf das NaSalz der Säure erhält man Azofarbstoffe von gelb Scharlach bis intensiv roth Scharlach (686). Der Farbstoff mit Diazonaphtionsäure (bei Gegenwart von essigsaurem Natron) ist ein wenig bläulicher als das entsprechende 1-4-Derivat, aber ebenso beständig (849).

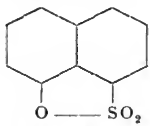
1-1'-Naphtolsulfonsäure, Perinaphtolsulfonsäure. Diese Säure entsteht nicht direkt wie die Isomeren durch Diazotirung von 1-1'-Naphtylaminsulfosäure, sondern es bildet sich beim Kochen der 1-1'-Diazonaphtalinsulfonsäure ein lactonartiges Anhydrid der Naphtolsulfonsäure, das Naphtsulfon, $C_{10}H_6SO_3$ (s. weiter unten), welches erst durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° oder mit concentrirten Alkalilaugen in 1-1'-naphtolsulfonsaures Salz übergeht (450, 454, 849).

Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff isolirte Säure bildet eine krystallinische, spröde Masse und enthält im exsiccatortrocknen Zustande 1 Mol. Wasser; Schmp. 106—107°. Reagirt stark sauer, schmeckt herbe. Nur in feuchter Luft zerfliesslich. Giebt bei 180° explosionsartig das Krystallwasser ab. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt Naphtsulton.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit 1 Tropfen Eisenchlorid ein prachtvolles Dunkelgrün, das sofort wieder verschwindet und in Dunkelcorinth übergeht. Zusatz von etwas Salzsäure giebt einen leuchtend rothen Farbenton. Andere Reactionen s. (849).

$K \cdot C_{10}H_7SO_4$. Blättchen. — Basisches K-Salz. Nadeln. — Basisches Na-Salz. Kleine Nädelchen. — $NH_4 \cdot C_{10}H_7SO_4$. Glänzende Blättchen. — Basisches Bleisalz, $C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3}_{O} \rangle Pb + 3H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (849).

Naphtsulfon,

$C_{10}H_6SO_3 =$ 

Bildet sich in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen der 1-1'-Diazonaphtalinsulfonsäure mit Wasser oder Alkohol, wobei es sich krystallinisch abscheidet (849).

Breite, glasglänzende Prismen (aus Benzol); Schmp. 154°. Destillirt bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung oberhalb 360°, weit unter 448° (Siedep. des Schwefels). In Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Benzol und sehr leicht in Chloroform. — Kalte Natronlauge und siedendes wässriges Ammoniak greifen es kaum an. Von heissen concentrirten Alkalilaugen wird es langsam unter Gelbfärbung und Bildung von 1-1'-naphtolsulfonsaurem Salz gelöst, ebenso beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (849).

Chlornaphtsulfon, $C_{10}H_5ClSO_3$. Entsteht aus 1-1'-Diazonaphtalinsulfonsäure durch PCl_5 (849). — Lange, gelbe Nadeln; Schmp. 174—175°. Löst sich erst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (1:1) allmählich auf.

SCHAEFFER'sche α-Naphtolsulfosäure. Entsteht beim Sulfuriren des α-Naphtols (647, 649, 683).

Dargestellt durch Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtol mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure

auf dem Wasserbade, bis eine Probe des Reactionsproduktes sich in Wasser klar löst. Man giesst dann in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Blei und dampft die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung ein. Der Rückstand wird durch Kochen mit Thierkohle, Auswaschen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte freie Säure bildet lange, sehr zerfliessliche Nadeln; Schmp. 101°. Salpetersäure verwandelt in Dinitro-α-naphtol. — Eisenchlorid bewirkt eine tiefblaue Färbung, welche beim Erwärmen in grün übergeht, beim Erkalten aber wieder blau wird. — Mit PCl_5 entsteht ein Chlornaphtol (Schmp. 57°) und ein Dichlornaphtalin (Schmp. 94°) (647), welche bei der Oxydation mit Chromsäure in Phtalsäure, mit Salpetersäure in 1-4-Naphtochinon übergehen.

$Ca\cdot(C_{10}H_6\cdot OH\cdot SO_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen, in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich. — $Pb\cdot A^*_2 + 4H_2O$. Kleine, warzenförmige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Neuere Literatur über α-Naphtolsulfosäuren s. Ber. 1889, pag. 993.

Eine Aethylnaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6(OC_2H_5)SO_3H$, entsteht durch Sulfuriren von 7 Thln. α-Naphtoläthyläther mit 5 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade. —

$K\cdot C_{10}H_6(OC_2H_5)SO_3 + H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ba\cdot A^*_2$. Warzen; unter Zersetzung bei 55—60° schmelzend (689).

Eine isomere Säure entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf α-Naphtolsulfonsäure. — $K\cdot A^* + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisches Pulver (689).

α-Naphtoldisulfonsäure, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$. Durch Sulfuriren von α-Naphtol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 20 % SO_3 Gehalt). Wird von der gleichzeitig entstehenden Trisulfonsäure am besten durch Ueberführung in die Chloride getrennt. Das Chlorid der letzteren ist in Aether schwer, das der α-Naphtoldisulfonsäure darin leicht löslich (133). — Das Chlorid, $C_{10}H_5(OH)(SO_2Cl)_2$, liefert mit PCl_5 [α-]Trichlornaphtalin (Schmp. 82°) (1-2-3- oder 1-2-4).

Durch 8- bis 10-stündiges Erhitzen von α-Naphtol mit 3 Thln. Schwefelsäuremonohydrat bei 100—110° entsteht eine α-Naphtoldisulfosäure, welche nicht näher beschrieben ist (693).

Zur Darstellung einer als α-Naphtoldisulfosäure S bezeichneten Säure wird α-Naphtalinmonosulfosäure nitrirt, das Produkt reducirt und von den zwei entstandenen isomeren Amidonaphtalin-α-monosulfosäuren diejenige, welche ein schwer lösliches Natronsalz bildet, diazotirt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Naphtol-α-monosulfosäure übergeführt und diese schliesslich weiter sulfurirt. Durch Combination der α-Naphtoldisulfosäure S mit den Diazoverbindungen von Anilin, α- und β-Naphtylamin und Amidoazobenzol entstehen rothe Azofarbstoffe, während durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtoldisulfosäure S das »Brillantgelb« gebildet wird (696).

Aus naphtalintrisulfonsaurem Natron entsteht durch Verschmelzen mit $\frac{1}{2}$ Thl. Aetznatron und ebensoviel Wasser bei 170—180° ein Gemenge von Naphtoldisulfonsäuren, welches zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden kann.

Aethyl-α-naphtoldisulfonsäure, $C_{10}H_5(OC_2H_5)(SO_3H)_2$. Durch Eintragen von 17 Thln. α-Naphtoläthyläther in 50—70 Thle. rauchende Schwefelsäure (von 10—12 % Anhydrid) und darauf folgendes Erwärmen auf 90°, bis beim Lösen einer Probe in Wasser und Erwärmen mit Salpetersäure keine gelbe Flocken von Dinitro-α-naphtol mehr abgeschieden werden. — Concentrirte Salpetersäure bildet Dinitronaphtolsulfonsäure und Aethylnitrit (695).

1-2-3-4-Naphtoltrisulfonsäure, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_3$. Aus α-Naphtol und rauchender Schwefelsäure (neben Disulfonsäure, s. d.) (133, 698—700). Durch

Diazotirung der von den Farbwerken, vorm. MEISTER, LUCIUS und BRÜNING (701) dargestellten α-Naphtylamintrisulfonsäure entsteht wahrscheinlich dieselbe Säure. Die besten Resultate werden bei Anwendung stark rauchender Schwefelsäure (25 % Anhydrid) und einer Temperatur unter 100° erhalten. —

Feine Nadeln. — $K_4 \cdot C_{10}H_4S_3O_{10}$. Krystalle. — Verdünnte Salpetersäure nitrirt bereits bei 50°, indem zwei Sulfogruppen durch NO_2 Gruppen ersetzt werden. Bei der Oxydation entsteht keine Phtalsäure. — Das Chlorid, $C_{10}H_4(OH)(SO_2Cl)_3$, glänzende Blättchen (aus Chloroform), liefert mit PCl_5 1-2-3-4-Tetrachlornaphtalin, Schmp. 140° (700, 133).

Durch Erhitzen von Salzen der Naphtalintetrasulfonsäure mit freiem Alkali bis 200° erhält man eine Naphtoltrisulfosäure neben Dioxynaphtalindisulfosäure, welche durch Combination mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen Azofarbstoffe liefern (702).

Nitroso- und Nitroderivate des α-Naphtols.

Nitroso-α-naphtole, $C_{10}H_7NO_2$, s. weiter unten »Naphtochinone.«

2-1-Nitronaphtol, $C_{10}H_6(NO_2)OH$. Aus 2-1-Nitronaphtylamin (Schmelzpunkt 144°) oder 2-1-Nitroacetnaphtalid (Schmp. 199°) oder 2-1-Nitrobenznaphtalid (Schmp. 174·5°) durch Erhitzen mit Kali (467, 530, 466, 714); bei der Oxydation von β-Nitroso-α-naphtol durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung (709) und aus α-Diazonaphtalinnitrat durch Kochen mit Wasser (715). — Grüngelbe Nadeln; Schmp. 128°. In Wasser schwer, in Alkohol etwas löslich, mit Wasserdampf flüchtig (Trennung von 1-4-Nitronaphtol). — Reduction führt zu Amidonaphtol, Nitrirung in alkoholischer Lösung zu Dinitro-α-naphtol. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure (467). —

$K \cdot C_{10}H_6NO_3$. Purpurrothe Nadeln. — $Ba \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Glänzend rothe Nadeln, bei 110° durch Wasserverlust braunroth; bei 140° wasserfrei (467, 710).

1-4-Nitronaphtol. Entsteht aus 1-4-Nitronaphtylamin, aus 1-4-Nitroacetnaphtalid und aus 1-4-Nitrobenznaphtalid durch Erhitzen mit Kali (468, 716), durch Oxydation von 1-4-Nitrosonaphtol (709) und in geringer Menge beim Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit Kali und Kalk auf 140° und Durchleiten eines Luftstromes. Das Kali kann dabei nicht durch Natron, der Kalk nicht durch ein indifferentes Mittel, z. B. Sand, ersetzt werden (717, 718, 467). — Gelbe Nadeln; Schmp. 164°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. In Alkohol und Essigsäure leicht löslich. Reduction führt zu 1-4-Amidonaphtol. Mit PCl_5 entsteht 1-4-Dichlornaphtalin, mit concentrirter Salpetersäure in Alkohol Dinitronaphtol.

$K \cdot C_{10}H_6NO_3$. Kleine, tieforangerothe Krystalle, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich. — $Na \cdot A^* + H_2O$. Carmoisinrothe, feine Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird bei 110° wasserfrei und blauroth. — $Ag \cdot A^*$. Carmoisinrothes Pulver. — $Ba \cdot A^*_2 + 1$ oder $3H_2O$ (?). Dunkelrothe Prismen mit blauem Dichroismus. — $Ca \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Dunkelrothe Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2$. Scharlachrothes Pulver (719, 716). —

Das Natronsalz kam eine Zeit lang als Campobellogelb, Französischgelb oder Chryseïnsäure in den Handel. Es färbt Wolle und Seide wie Pikrinsäure, nur mehr Goldgelb.

1-3-4-Dinitro-α-naphtol, Martiusgelb, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Bildet sich aus α-Naphtylamin durch Diazotirung und darauf folgendes Erwärmen mit Salpetersäure (720, 721) oder durch Versetzen von α-Naphtylamin mit 4—6 Thln. concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·35), Verdünnen nach beendeter Reaction und Erhitzen bis zum Kochen (722). Aus α-Naphtolsulfonsäure (229, 447), aus α- und β-Nitroso-α-naphtol (709), aus α- und β-Nitro-α-naphtol (467), aus 1-2-Naphtochinonhydrazid, aus o- und p-Toluolazo-α-naphtol, aus 1-2-Naphtochinon-o- und p-Tolylhydrazid (862) und aus 1-2-Oxynaphtoësäure (1030) mit concentrirter

Salpetersäure. Ferner aus Dinitroacetnaphtalid (Schmp. 247°) (467) und aus Dinitrobenznaphtalid (716) durch Kali.

Feine, citronengelbe Nadeln; Schmp. 138°. In siedendem Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Starke Säure von bedeutendem Färbevermögen. Wolle und Seide werden ohne Beize brillant gelb gefärbt (723). — Schwefelammonium reducirt zu Nitroamidonaphtol (724), Zinn und Salzsäure zu Diamidonaphtol (723). — Mit Salpetersäure entsteht bei 40—50° Trinitronaphtol (725), beim Kochen Phtalsäure und Oxalsäure (723). — Kaliumchlorat und Salzsäure geben Dichlornaphtochinon (726), Brom und Wasser, bei Gegenwart von Jod, Dibromnaphtochinon (727). — Mit wässrigem Cyankalium entsteht Naphtylpurpursäure und Indophan, mit alkoholischem Cyankalium nur die erstere.

$Na\cdot C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Kleine, gelbrothe, leicht lösliche Nadeln, bei 170° wasserfrei (716). — $NH_4A^* + H_2O$. Dünne, orangefarbene, nadelförmige Krystalle, bei 110° wasserfrei. — $Ag\cdot A^*$. Rothe Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Orangegelbe, gefiederte Nadeln, in kochendem Wasser ziemlich, in Alkohol nicht löslich. — $Sr\cdot A^*_2 + 3H_2O$. — $CaA^*_2 + 6H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Plättchen (723). —

Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2O\cdot C_2H_5$. Aus dem Ag Salze durch Jodäthyl. — Lange, gelbe Nadeln; Schmp. 88° (723).

Dinitronaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)(SO_3H)$. Aus Naphtoltrisulfosäure durch Nitriren mit verdünnter Salpetersäure bei 50° (735). — Lange, gelbe Nadeln (aus heisser Salzsäure). — Oxydation mit Salpetersäure führt zu β-Phtalsulfonsäure.

Das Kalisalz, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK)(SO_3K)$ bildet das Naphtolgelb S. — Na- und NH_4-Salz leicht, Ba und Pb Salze sehr schwer löslich.

Naphtylpurpursäure, $C_{11}H_7N_3O_4$. Entsteht neben Indophan bei Einwirkung von Cyankalium auf Dinitronaphtol (728).

Man löst 30 Grm. Dinitronaphtol in 2 Liter kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und tröpfelt die heisse concentrirte Lösung von 45 Grm. Cyankalium hinzu. Der Niederschlag von Indophan wird filtrirt und mit siedendem Wasser gewaschen. Das Filtrat liefert beim Eindampfen naphtylpurpursaures Kalium.

Die freie Säure existirt nicht. Mit Salpetersäure liefern die Salze Mono- und Dinitronaphtol und Oxalsäure, beim Schmelzen mit Kali Phtalsäure, Benzoësäure und Hemimellithsäure.

$K\cdot C_{11}H_6N_3O_4$. Dunkelbraunes, undeutlich krystallinisches, metallglänzendes Pulver, in Wasser mit dunkelrothbrauner Farbe löslich. — $NH_4\cdot A^*$. Dunkelbraun, metallglänzend. — $Ba\cdot A^*_2$ und CaA^*_2. Dunkelbraune, amorphe Niederschläge. (Die angegebenen Formeln der Salze beziehen sich auf bei 100—110° getrocknete Substanz).

Indophan, $C_{22}H_{10}N_4O_4$. Darstellung s. bei Naphtylpurpursäure (728). — Violettes Pulver mit Metallglanz. Nur in concentrirter Schwefelsäure, warmem Eisessig und geschmolzenem Naphtalin mit purpurrother Farbe löslich. Erwärmen mit wässerigem Alkali liefert die Salze $KC_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$ (bei 115°) und $Na\cdot A^* + H_2O$, welche dem Indigo ähnlich sind. Schmelzendes Kali erzeugt aus Indophan dieselben Produkte wie aus Naphtylpurpursäure.

Trinitro-α-naphtol, Naphtopikrinsäure, $C_{10}H_4(NO_2)_3OH$. Entsteht aus Bromtrinitronaphtalin durch Kalilauge (729) und durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Dinitro-α-naphtol bei 40—50°.

Dargestellt, indem man zu Dinitro-α-naphtol, das in 10—15 Thln. concentrirter Schwefelsäure vertheilt ist, unter guter Kühlung 1¼—1½ Aeq. rauchende Salpetersäure zusetzt und die

Masse nach 10tägigem Stehen in Eiswasser giesst. Die abgeschiedene Masse wird durch wiederholtes Auskochen mit wenig Eisessig von unverändertem Dinitronaphtol befreit (727).

Hellgelbe, lebhaft flimmernde Blättchen (aus Eisessig); Schmp. 177°. In Alkohol, Benzol und heissem Wasser sehr wenig löslich. — Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Triamidonaphtol, Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung v-Nitrophtalsäure (Schmp. 213°) und Oxalsäure (727).

Die Salze krystallisiren gut und verpuffen beim Erhitzen. $K \cdot C_{10}H_4N_3O_7 + H_2O$. Rothe Blättchen, bei 130° wasserfrei und orangegelb, in 397 Thln. kalten Wassers löslich. — $Na \cdot A^* + H_2O$ 1:35 löslich. — NH_4 Salz 1:633 löslich. — $Ba \cdot A^*_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln, 1:1106 löslich. — $Ca \cdot A^*_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln, 1:265 löslich (725).

Trinitro-α-naphtolmethyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3O \cdot CH_3$. Aus α-Naphtolmethyläther durch Salpetersäure (spec. Gew. 1·52), mit etwas Eisessig verdünnt (730). — Gelbe, farrenkrautartige Blättchen; Schmp. 128°. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether schwer löslich.

Trinitro-α-naphtoläthyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3O \cdot C_2H_5$. — Goldgelbe Nadeln; Schmp. 148°.

Tetranitro-α-naphtol, Heliochrysin, $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$. Aus α-Bromtetranitronaphtalin (Schmp. 170·5°) beim Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung auf 100° (477, 731). — Gelbliche, glänzende Flitter; Schmp. 180°. Wenig in kaltem Eisessig, leicht in heissem löslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht α-Dinitrophtalsäure. Also befinden sich in jedem Benzolkern zwei Nitrogruppen, und zwar die des hydroxylfreien Kernes in Meta-Stellung.

Die löslichen Salze färben Wolle und Seide intensiv gelb.

$K \cdot C_{10}H_3N_4O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelrothe, metallglänzende Prismen, bei 120° wasserfrei, bei 19° 1:340 in Wasser löslich. — $Na \cdot A^* + 2H_2O$. Rothgelbe, metallglänzende Schüppchen; bei 19° ca. 1:94 in Wasser löslich. — $Ag \cdot A^* + 2H_2O$. Gelbrothe, krystallinische Fällung. In kaltem Wasser wenig löslich, in warmem leichter, sehr reichlich in warmem Alkohol. — $Ba \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Gelbrothe Nadeln. — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln.

1-3-4-Bromnitronaphtol, $C_{10}H_5Br(NO_2)OH$. Durch Kochen von 1-3-4-Bromnitroacetnaphtalid mit Natron oder aus 1-3-4-Bromnitronaphtylamin durch Diazotirung und Kochen mit Wasser (467, 470). — Schmilzt bei 142°, beginnt sich zu zersetzen bei 145°.

2-4-1-Bromnitronaphtol. Beim Kochen des entsprechenden Bromnitroacetnaphtalids mit concentrirter Natronlauge (732). — Gelbe, seideglänzende Nadeln; Schmp. 136°.

$Na \cdot C_{10}H_5BrNO_3 + H_2O$. Rothe Krystalle. — $Ba \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Rother, amorpher Niederschlag. — Methyläther, $C_{10}H_5Br(NO_2)O \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln; Schmp. 114—115°.

Dibromnitronaphtol, $C_{10}H_4Br_2(NO_2)OH$. Aus Dibromnaphtol und Salpetersäure in Eisessiglösung (719). — Schmp. 120—125°.

1-3-4-Jodnitronaphtol, $C_{10}H_5J(NO_2)OH$. Aus Jodnitroacetnaphtalid (Schmp. 235 bis 236°) durch concentrirte Kalilauge (732). — Gelbe Nadeln; Schmp. 145—146°. — $Ba(C_{10}H_5JNO_3)_2 + 3H_2O$. Rothes, amorphes, unlösliches Pulver.

Amidoderivate des α-Naphtols.

2-1-Amidonaphtol, $C_{10}H_6(NH_2)OH$. Entsteht bei der Reduction von 2-1-Nitronaphtol mit Zinn und Salzsäure und von 2-1-Nitrosonaphtol mit Schwefelammonium (467), sowie durch Reduction von 2-1-Benzolazonaphtol (Schmp. 138°) (733). — Im freien Zustande nicht bekannt. Beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft färbt sie sich grün und es scheiden sich auf der Oberfläche violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaphtalin, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}NH \\ | \\ O\end{matrix}{>}$, aus (734). Letzteres ist in Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Bei der Oxydation des 2-1-Amidonaphtols (mit Eisenchlorid z. B.) entsteht Dinaphtyl-β-Dichinon, $\begin{array}{l} C_{10}H_5O_2 \\ | \\ C_{10}H_5O_2 \end{array}$. 1-2-Naphtochinon wurde dabei nicht erhalten.

$C_{10}H_6(NH_2)OH \cdot HCl$. Breite, farblose Blättchen. Die Lösung färbt Fichtenholz orangegelb. — Pikrat, $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbes Krystallpulver (467).

Benzenylamido-α-naphtol, $C_{10}H_6{<}{}^{O}_{N}{>}C - C_6H_5$. Aus β-Nitroso-α-naphtolbenzoyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (710). — Prachtvolle Nadeln; Schmp. 122°.

1-4-Amidonaphtol. Aus 1-4-Nitronaphtol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (467), sowie aus allen Azofarbstoffen des α-Naphtols, z. B. des p-Benzolsulfosäureazo α-naphtols, $C_6H_4(SO_3H)N_2.C_{10}H_6(OH)$, durch Reduction (734). — Die freie Base ist unbeständig, fluorescirt in ätherischer Lösung. Die Salze gehen durch Oxydation (Eisenchlorid, Bromwasser, chromsaures Kali und Schwefelsäure in der Kälte) quantitativ in 1-4-Naphtochinon über.

$C_{10}H_6(OH)NH_2 \cdot HCl$. Nadeln; in Wasser sehr leicht löslich. — Pikrat, $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbes Krystallpulver.

Nitroamidonaphtol, $C_{10}H_5(NH_2)(NO_2)OH$. Aus Dinitro-α-naphtol mit Schwefelammonium (724). — Gelbliche Nadeln; Schmp. 130°

Nitroamidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_4(NH_2)(NO_2)(OH)(SO_3H)$. Durch partielle Reduction von Naphtolgelb S (Dinitronaphtolsulfosaures Kali) mit Zinnchlorür und Salzsäure (735).

Diamidonaphtol, $C_{10}H_5(NH_2)_2OH$. Durch vollständige Reduction von Dinitro-α-naphtol mit Zinn und Salzsäure (720, 736). — Im freien Zustande unbekannt. — Die Salze sind sehr unbeständig und oxydiren sich schon an der Luft zu Diimidonaphtol.

$C_{10}H_5(OH)(NH_2 \cdot HCl)_2$. Mikroskopische Blättchen (737). — $C_{10}H_5(NH_2)_2OH \cdot 2HCl, SnCl_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. In heissem Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich. — $[C_{10}H_5(NH_2)_2OH \cdot 2HCl]_2SnCl_2 + 4H_2O$, entsteht durch Reduction von salzsaurem Dimidonaphtol.

Diamidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)(SO_3H)$. Durch Reduction von Naphtolgelb mit Zinn und Salzsäure (735), wobei sich das Doppelsalz, $[C_{10}H_4 \cdot (NH_2)_2(OH)SO_3]_2Sn, 2HCl, 4SnCl_2$, in Blättchen abscheidet. Durch Oxydation des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid entsteht die Diimidonaphtolsulfosäure.

Triacetyldiamido-α-naphtol, $C_6H_4 \cdot C_4N{<}\begin{array}{ll} O \cdot C_2H_3O & (\alpha) \\ (NH \cdot C_2H_3O)_2 & (\alpha, \beta) \end{array}$. Aus Diamidonaphtolchlorhydrat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (737). — Mikroskopische Nädelchen; Schmp. 280°. — Mit Eisenchlorid entsteht ein Acetamidonaphtochinon, Blättchen; Schmp. 198°. — Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) in Eisessig entsteht das

Mononitrotriacetyldiamidonaphtol, $C_6H_4 \cdot C_4\begin{array}{ll} O \cdot C_2H_3O & (\alpha) \\ NH \cdot C_2H_3O & (\beta) \\ NO_2 & (\beta) \\ NH \cdot C_2H_3O & (\alpha) \end{array}$. Gelbes, körniges Pulver; Schmp. 235°. Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat liefert Phtalsäure (737).

Salzsaures-α-Amido-β-nitroäthenyl-β-amido-α-naphtol, $C_6H_4 \cdot C_4\begin{array}{ll} O{>}C \cdot CH_3 & (\alpha) \\ N{\geqslant} & (\beta) \\ NO_2 & (\beta) \\ NH_2H \cdot Cl & (\alpha) \end{array}$. Aus dem vorhergehenden Nitroprodukte durch Lösen in rauchender Salzsäure (737). — Citronengelbe, glänzende Nadeln. — $(C_{12}H_{10}N_3O_3Cl)_2PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Durch Waschen mit Wasser entsteht daraus die freie Base, $C_6H_4 \cdot C_4\begin{array}{ll} O{>}C \cdot CH_3 & (\alpha) \\ N{\geqslant} & (\beta) \\ NO_2 & (\beta) \\ NH_2 & (\alpha) \end{array}$. Scharlachrothes Pulver Beim Kochen des letzteren mit stark verdünnter Kalilauge bildet sich unter Ammoniakabspaltung das

α-Oxy-β-nitroäthenyl-β-amido-α-naphtol, $C_6H_4C_4\begin{matrix} O \\ N \end{matrix}\!\!\gg\! C\cdot CH_3 \\ \quad NO_2 \\ \quad OH$ $\begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\\(\beta)\\(\alpha)\end{matrix}$. Feine, braune Nädelchen; Schmp. 163° (737).

Triamidonaphtol, $C_{10}H_4(NH_2)_3OH$. Aus Trinitronaphtol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (725, 727). — Im freien Zustande nicht bekannt. Die Lösungen der Salze oxydiren sich sehr leicht (durch Eisenchlorid oder an der Luft) zu Amidodiimidonaphtol. —

$C_{10}H_4(NH_2)_3OH\cdot 3HCl\cdot SnCl_2 + H_2O$. Prismen. — $C_{10}H_{11}N_3O, H_2SO_4 + H_2O$. In Wasser leicht löslich, durch viel Schwefelsäure daraus abgeschieden.

Amidodiimidonaphtol, $C_{10}H_4(OH)NH_2\begin{matrix}\diagup NH \\ | \\ \diagdown NH\end{matrix}$. Durch Oxydation von salzsaurem Triamidonaphtol mit Eisenchloridlösung (727). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Zinn und Salzsäure reduciren zu Triamidonaphtol.

$C_{10}H_9N_3O\cdot HCl$. Dunkelgrüne, metallglänzende Schuppen. Färbt Wolle und Seide braunroth. — $(C_{10}H_9N_3O\cdot HCl)_2PtCl_4$. Braune Flocken. — $C_{10}H_9N_3O\cdot H_2CrO_4$. Braunrother Niederschlag.

α-Naphtolmaleïnfluoresceïn, $C_{24}H_{18}O_4 = \begin{matrix} CH - C\!=\!(C_{10}H_7\cdot OH)_2 \\ \| \qquad\quad \diagdown O \\ CH - CO\diagup \end{matrix}$.

Entsteht durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid (1 Mol.) mit α-Naphtol (2 Mol.) unter Zusatz von Chlorzink auf 160° (1116). —

Hellviolettes Pulver, aus mikroskopischen, viereckigen Täfelchen bestehend; Schmp. 118 bis 120°. In Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Methylalkohol löslich; in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die alkoholische Lösung ist roth und nimmt auf Zusatz von Ammoniak intensive grünrothe Fluorescenz an. Die Lösung ist an der Luft nicht beständig.

β-Naphtol, $C_{10}H_7\cdot OH$.

Vorkommen in Steinkohlentheer (634). — Bildet sich aus β-Naphtylamin durch Diazotirung und Kochen mit Wasser (467, 738), aus β-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali (649), aus Oxynaphtoësäuren durch Kohlensäureabspaltung und aus dem (bei der Darstellung von β-Naphtylamin als Nebenprodukt auftretenden, β-Dinaphtylamin durch 6stündiges Erhitzen auf 240° (neben β-Naphtylamin) (739).

Technisch dargestellt durch Schmelzen von 1 Thle. β-naphtalinsulfosaurem Natron mit 2 Thln. Aetznatron und einer zur Auflösung gerade hinreichenden Menge Wasser. Die Erhitzung geschieht in einem eisernen mit Rührer versehenen Kessel, welcher in einem Luftbade erhitzt wird. Man steigert die Temperatur allmählich auf 300° und controlirt den Process durch von Zeit zu Zeit gezogene Proben. Nach Beendigung der Reaction löst man die Schmelze in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene und getrocknete β-Naphtol durch Destillation.

Kleine, stark glänzende, fast geruchlose Blätter oder rhombische Tafeln; Schmp. 123°; Siedep. 285—286° unter geringer Zersetzung (740). Sublimirt ziemlich leicht. Spec. Gew. bei 4° = 1:217. Molekularbrechungsvermögen s. (33). Molekularvolumen s. (741). Neutralisationswärme durch Natron = 2·19 Cal. (642). In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht, in siedendem Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Im Verhalten gegen Fichtenholz gleicht es dem α-Naphtol, unterscheidet sich aber von demselben wesentlich dadurch, dass in seiner wässrigen Lösung durch Chlorkalk nur eine schwach gelbliche Färbung erzeugt wird, durch Eisenchlorid zunächst schwache Grünfärbung eintritt, dann Abscheidung bleibend weisser Flocken. — Bei längerem Kochen an der Luft, leichter bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, entsteht β-Dinaphtylenoxyd, etwas Dinaphtyläther und Kohlensäure. Bei der trocknen

Destillation von β-Naphtolcalcium, $(C_{10}H_7O)_2Ca$, bilden sich Naphtalin, β-Naphtol, β-Naphtylenoxyd und ein Körper $C_{21}H_{14}O$(?); Nadeln oder Blättchen; Schmp. 300—305° (742). Bei der Destillation von β-Naphtolaluminium, $(C_{10}H_7O)_3Al$ (durch Auflösen von Al in $C_{10}H_7OH$), entsteht Naphtalin, β-Naphtol und β-Naphtyläther (648). — Mit trocknem Ammoniak verbindet es sich zu β-Naphtylamin, mit salzsaurem Anilin zu Phenylnaphtylamin. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 270—280° entstehen β-Naphtylamin, β-Acetnaphtalid und Dinaphtylamin; mit Ammoniumformiat bei 150° bildet sich β-Naphtylamin und Kohlenoxyd. Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 260—280° liefert β-Naphtylamin und Dinaphtylamin; mit Chlorzink bei 270° entsteht Isodinaphtylenoxyd. Beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge entsteht als Hauptprodukt Dinaphtylenglykol, $C_{22}H_{14}O_2$ (Schmp. 230°), daneben kleine Mengen seines Anhydrids, $C_{22}H_{12}O$, des Alkohols $C_{22}H_{14}O$, des Aldehyds $C_{10}H_6(OH)CHO$, und andere noch nicht näher untersuchte Substanzen (744). — Eisenchlorid oxydirt zu Dinaphtol (745), Kaliumpermanganat führt zu α-Carboxyphenylglyoxylsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO{\cdot}COOH\end{cases}$ (651), bei noch mehr gemässigter Einwirkung zu o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH{:}CH{\cdot}COOH\end{cases}$ (1156). — Beim Erwärmen mit mässig starker Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure geht es in β-Naphtyläther über (746). — Mit Aldehyden entstehen acetalartige Körper. — Salpetrige Säure erzeugt nur ein Nitroso-β-naphtol. — Natrium, in geschmolzenes Naphtol eingetragen, bewirkt Wasserstoffentwicklung. Die Lösung des β-Naphtols in Alkalien färbt sich an der Luft dunkel und scheidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade, sowie beim Einleiten von Kohlensäure das Naphtol wieder ab (649). Durch Erhitzen des Natriumnaphtolats im Kohlensäurestrom entsteht eine Oxynaphtoësäure (649, 650). Benzotrichlorid liefert einen gelben Farbstoff (655).

Das technische β-Naphtol, welches jetzt in sehr grossen Mengen zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet wird, bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Masse von strahligem Bruche. Es muss fast farblos sein und annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen, (etwa 120°). Es soll sich an der Luft nicht bräunen und in verdünntem Alkali bis auf einen geringen Rückstand sich lösen. Wassergehalt wird durch Erhitzen bis zur beginnenden Destillation festgestellt.

Nachweis von β-Naphtol. Man löst das β-Naphtol in starker Kalilauge und erwärmt die mit Chloroform versetzte Lösung auf 50°. Die Flüssigkeit nimmt eine berlinerblaue Farbe an, die allmählich durch Grün in Braun übergeht.

Innerlich genommen geht β-Naphtol nur zum geringen Theil in β-Naphtolschwefelsäure, zum grösseren in β-Naphtolglycuronsäure über (652). Es findet als Antisepticum medicinische Verwendung, z. B. gegen Krätze. Letale Dosis *per os* für einen 65 Kgrm. schweren Menschen etwa 250 Grm. 2·5 Grm. *pro die* genügen zur inneren Antisepsis. Subcutan wirkt 0·08 Grm. β-Naphtol pro 1 Kilo Körpergewicht tödtlich (752). Naphtolseife (748).

Pikrat, $C_{10}H_8O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine seideglänzende, orangegelbe Nadeln (654); Schmp. 155°.

Mit aromatischen Basen entstehen beim Erhitzen Verbindungen wie

Anilin-β-naphtat, $C_{10}H_7O$, C_6H_7N. Krystallinisches Pulver; Schmp. 82·4° (749).

p-Toluidin-β-naphtat, $C_{10}H_8O$, C_7H_9N. Krystallinisch; Schmp. 80·8° (749).

Aether des β-Naphtols.

β-Naphtolmethyläther, $C_{10}H_7{\cdot}O{\cdot}CH_3$. Aus β-Naphtol und Jodmethyl durch Kochen in alkalisch-alkoholischer Lösung (656, 730), aus β-Naphtolnatrium

und Chlormethyl bei 300° (658) und beim Erhitzen von β-Naphtol mit absolutem Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure (659). — Glänzende Blättchen; Schmp. 72° (730); Siedep. 274° (674). Riecht nach Ananas. In Alkohol wenig, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Methylen-β-dinaphtyläther, $(C_{10}H_7O)_2CH_2$. Aus Methylenjodid und β-Naphtol in alkalisch-alkoholischer Lösung bei 100° (662). — Nadeln; Schmp. 133 bis 134°.

β-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$. In gewöhnlicher Weise dargestellt, ferner aus β-naphtylschwefelsaurem Natrium mit äthylschwefelsaurem Natrium (750). — Krystalle; Schmp. 33°; Siedep. 274—275° (661). Zerfällt bei 24stündigem Erhitzen auf 310—320° in β-Naphtol und Aethylen (751).

Aethylen-β-dinaphtyläther, $(C_{10}H_7 \cdot O)_2C_2H_4$. Aus Aethylenbromid und β-Naphtolnatrium (662). — Blättchen; Schmp. 217°. In Alkohol unlöslich. Nebenher bildet sich dabei der in Alkohol lösliche

Bromäthyl-β-naphtoläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_4Br$. — Blättchen; Schmp. 96°.

Amidoäthyl-β-naphtoläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$. Aus dem vorhergehenden Körper durch alkoholisches Ammoniak bei 100° (662). — Amorph. — $C_{12}H_{13}NO \cdot HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln.

Anilidoäthyl-β-naphtoläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Bromäthyl-β-naphtoläther uud Anilin (662). — Blättchen; Schmp. 75°. Bildet mit Säuren Salze.

β-Naphtolbenzyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus β-Naphtolkalium und Benzylchlorid (730). — Glänzende Blättchen; Schmp. 99°.

β-Dinaphtyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Beim Kochen von β-Naphtol mit mässig verdünnter Schwefelsäure (646), beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in β-Naphtol bei 200—240° (746) und beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 Thln. Chlorzink auf 180—200° (643). Ferner sehr glatt beim Erhitzen von β-naphtylschwefelsaurem Natrium mit β-Naphtol auf 180—200° (750). — Blättchen; Schmp. 105°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°; sublimirt schwer. In kaltem Alkohol und Eisessig wenig, in heissem Alkohol leicht, in Benzol und Aether sehr leicht löslich.

Pikrat. $C_{20}H_{14}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangegelbe Blättchen; 122—123° (645, 646).

β-Dinaphtylacetal, Aethylidenglykol-β-Dinaphtyläther, $CH_3 \cdot CH{<}\begin{matrix} O \cdot C_{10}H_7 \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. Durch Erwärmen von 7 Thln. β-Naphtol mit 3 Thln. Paraldehyd, 15 Thln. Eisessig und 1 Thl. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade (811, 812). — Krystallpulver; Schmp. 200—201°.

Aethyliden-β-dinaphtyloxyd, $CH_3 - CH{<}\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}{>}O$. Durch Erhitzen von β-Naphtol mit Paraldehyd und etwas Eisessig auf 200° (811). — Glänzende Prismen; Schmp. 173°.

Benzalglycol-β-dinaphtyläther, $C_6H_5 \cdot CH{<}\begin{matrix} O \cdot C_{10}H_7 \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. Dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 7·2 Thln. β-Naphtol und 5·3 Thln. Benzaldehyd in 30 Thln. Eisessig unter guter Kühlung mit 2 Thln. rauchender Salzsäure und mehrtägiges Stehenlassen bei niedriger Temperatur. Der ausgeschiedene Körper wird durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff von dem in bedeutender Menge gebildeten Benzaldinaphtyloxyd befreit (811). — Tafelförmige Kryställchen; Schmp. 204—205°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, in Alkalien unlöslich. Durch mehrstündiges Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure oder bei kurzem Erwärmen der Substanz auf 210° bildet sich glatt Benzaldinaphtyloxyd.

Benzal-β-dinaphtyloxyd, $C_6H_5 \cdot CH \langle {C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6} \rangle O$. Bildet sich am reichlichsten und reinsten durch mehrtägiges Erhitzen von 14·4 Thln. β-Naphtol mit 5·3 Thln. Benzaldehyd und 12 Thln. Eisessig auf 200°. Aus dem mit dem doppelten Volumen 80proc. Alkohol versetzten Produkte scheidet sich die Verbinduung schon fast rein ab (813, 811). — Kurze Prismen (aus Eisessig); Schmp. 189—190°. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in sonstigen Lösungsmitteln in der Kälte wenig, in der Hitze reichlich löslich. In Alkalien unlöslich, gegen Essigsäureanhydrid selbst bei 200° noch beständig.

Solche Derivate des β-Naphtols, in denen der typische Wasserstoff durch andere Reste ersetzt ist, wirken auf Benzaldehyd nicht ein, resp. nur dann, wenn während der Reaction die substituirende Gruppe wieder entfernt wird. Die Condensation verläuft also wohl zunächst so, dass die typischen Wasserstoffatome zweier Naphtolmoleküle mit dem Aldehydsauerstoff austreten unter Bildung eines acetalartigen Körpers (z. B. des Benzalglycoldinaphtyläthers, $C_6H_5 \cdot CH \langle {O \cdot C_{10}H_7 \atop O \cdot C_{10}H_7}$) und dass dann erst im weiteren Verlaufe der Reaktion die Umwandlung in das eigentliche Condensationsprodukt resp. dessen Anhydrid vor sich geht (811).

Melinointrisulfonsäure, $C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ (?). Entsteht beim Sulfuriren von Benzal-β-dinaphtyloxyd und beim Erwärmen von Bittermandelöl oder p-Oxybenzaldehyd mit β-Naphtol und conc. Schwefelsäure (813). — Wird aus den Lösungen der Salze durch Salzsäure als Hydrochlorid gefällt.

$K_3 \cdot C_{34}H_{17}S_3O_{12} + XH_2O$. Feine Nadeln. — $Ca_3A^*_2 + XH_2O$. Nadeln. — $Ba_3A^*_2$. Amorph.

Säureester des β-Naphtols.

β-Naphtylschwefelsäure, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot SO_3H$. Entsteht bei Einwirkung von 1½ bis 2 Thln. conc. Schwefelsäure auf β-Naphtol in der Kälte, sowie bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphtol in Schwefelkohlenstofflösung (753, 754). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie sich beim Eindampfen der Lösung in β-Naphtolsulfonsäure umlagert. — Kalium- und Natriumsalz bilden in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Blättchen, welche in saurer Lösung beim Erwärmen in β-Naphtol und Schwefelsäure gespalten werden. Bei der trocknen Destillation entsteht β-Naphtol und schweflige Säure, beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kali β-Naphtoläthyläther, mit β-Naphtol der β-Dinaphtyläther. Mit Diazokörpern bilden sich in alkalischer Lösung keine Azoverbindungen.

Trinaphtylphosphat, $(C_{10}H_7)_3PO_4$. Aus β-Naphtol und Phosphoroxychlorid durch gelindes Erwärmen (663). — Nadeln; Schmp. 108° (649). — Mit Cyankalium entsteht β-Naphtylcyanid und freies β-Naphtol.

Tetranaphtylsilicat, $(C_{10}H_7)_4SiO_4$. Aus $SiCl_4$ und β-Naphtol (664). — Krystalle; Siedep. 430° bei 130 Millim. Druck.

β-Naphtolacetat, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_3O$. Aus β-Naphtol durch Acetylchlorid oder mittelst Essigsäure bei 240° (646). — Lange Spiesse. Geruch schwach anisartig; Schmp. 70° (665). In Wasser etwas, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Destillation mit Wasserdampf wirkt verseifend.

β-Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureester, $C(O \cdot C_{10}H_7)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. Aus β-Naphtolkalium und Chlorkohlensäureäther (667). — Weisse, amorphe, leicht schmelzbare Masse. Siedep. 298—300°. — Salzsäure spaltet bei 250° in β-Naphtol, Chloräthyl und Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, in dem es unlöslich ist, in β-Naphtol und

β-Dinaphtylenketonoxyd, $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6 \langle {O \atop CO} \rangle C_{10}H_6$ (667). — Prismen; Schmp. 194°.

Carbaminsäure-β-naphtylester, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot C_{10}H_7}{NH_2}$. Aus β-Naphtol und Carbaminsäurechlorid (675). — Nadeln; Schmp. 187°.

Phenylcarbaminsäurenaphtylester, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot C_{10}H_7}{NH\cdot C_6H_5}$. Aus Phenylcarbimid und β-Naphtol (668, 669). — Prismen; Schmp. 230°. Zerfällt bei der Destillation in Naphtol und Phenylcarbimid.

Naphtoxyessigsäure, $C_{10}H_7O\cdot CH_2COOH$. Aus Monochloressigsäure und β-Naphtol bei Gegenwart von Kalilauge (670). — Trimetrische Krystalle; Schmp. 151—152°.

$K\cdot C_{12}H_9O_3$. Schuppen. — $NH_4\cdot A^*$. Glänzende Schuppen; Schmp. 180°. — $Ba.A^*_2 + 3H_2O$. — $Mg.A^* + 3$ bis $3\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_{12}H_9O_3)_2 + \frac{1}{2}PbO$ (?). Schwer löslich. — Aethylester, $C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Tafeln; Schmp. 48—49°. — Amid, $C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln; Schmp. 147°.

Orthooxalsäuredinaphtylester, $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. Durch mehrstündiges Sieden von β-Naphtol und wasserfreier Oxalsäure in Eisessiglösung (671). — Krystallpulver; Schmp. 167°.

Substitutionsprodukte des β-Naphtols.

Halogenderivate.

1-2-(?)Chlornaphtol, $C_{10}H_6Cl(OH)$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von β-Naphtol (672). Reducirt man nach dem Einleiten von Chlor das gleichzeitig gebildete Dichlorderivat mit Zinnchlorür, so fällt beim Verdünnen mit Wasser das Chlornaphtol als rasch erstarrendes Oel aus (1162). — Nadeln; Schmp. 70—71°. In Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform und siedendem Ligroin leicht löslich. Krystallisirt aus siedendem Wasser in glimmerartigen Schuppen. Mit PCl_5 entsteht zunächst ein

Monochlornaphtolorthophosphat, $(C_{10}H_6ClO)_3PO$; Schmp. 152°; dann bei höherer Temperatur 1-2-Dichlornaphtalin.

Acetylverbindung, $(C_{10}H_6(Cl)(O\cdot C_2H_3O)$. Farblose, schiefwinklige Tafeln; Schmelzpunkt 42—43° (1162).

2-3-(?)Chlornaphtol. Aus BAYER'scher Naphtolsulfosäure durch PCl_5 (755). — Nadeln; Schmp. 101°. Siedep. 307—308°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig sehr leicht, in Ligroin und heissem Wasser weniger löslich.

2-3'-Chlornaphtol. Aus SCHÄFFER'scher Naphtolsulfosäure durch PCl_5 (756, 757). — Nädelchen; Schmp. 115°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. — Liefert bei der Oxydation Chlorphtalsäure; Schmelzpunkt 148° (Anhydrid Schmp. 95°).

Ein Chlornaphtol vom Schmp. 68° entsteht bei Einwirkung von Chlor auf β-Naphtol in Schwefelkohlenstoff (758). — Nadeln; mit Wasserdampf flüchtig.

Chlornaphtolphosphorsäure, $PO(OH)_2O\cdot C_{10}H_6Cl$. Entsteht beim Erhitzen von β-naphtolsulfonsaurem Kali mit PCl_5 auf 150° (757). — Blättchen; Schmp. 205°. Kochen mit Kali spaltet in Chlornaphtol und Phosphorsäure.

Dichlornaphtol, $C_{10}H_5Cl_2(OH)$. Aus β-Naphtol-β-Disulfonsäure durch PCl_5 bei 210° (759). — Nädelchen; Schmp. 125°.

1-3-2-Dichlornaphtol, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl = C\cdot OH}{CH = C\cdot Cl}$ (mit Bindung zwischen den beiden C). Entsteht am besten durch Reduction von Trichlorketonaphtalin, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2 - CO}{CH = CCl}$, mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz. Ferner bildet es sich durch Reduction von Tetrachlorketohydronaphtalin, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2 - CO}{CHCl - CHCl}$ (1162).

Aus feinen, glänzenden Nadeln bestehende Krystallwarzen (aus heissem Ligroin); Schmp. 80—81°. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich.

Acetylderivat, $C_{10}H_5(Cl_2)(O\cdot C_2H_3O)$. Flache, rhombische Tafeln; Schmp. 79—80°.

In essigsaurer Lösung geht das Dichlornaphtol durch Chlor zunächst in Trichlorketonaphtalin, dann in Pentachlorketohydronaphtalin über. — Chromsäure oxydirt zu einem gelben, amorphen Körper. — Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) liefert Monochlor-1-2-naphtochinon, Schmp. 172°, und daneben einen zweiten chinonartigen Körper, wahrscheinlich α-β-Nitrochlor-1-2-naphtochinon, Schmp. 172° (1162).

1-4-2-Dichlornaphtol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl=C\cdot OH\\ \quad\;\,|\\ CCl=CH\end{matrix}\right.$. Bildet sich neben dem isomeren 1-3-2-Derivat bei der Reduction des Tetrachlorketohydronaphtalins in der Kälte (1162). — Es krystallisirt aus heissem Ligroin in langen, weissen, harten, asbestartigen Nadeln vom Schmp. 123—124°. In Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich.

Acetylverbindung, $C_{10}H_5(Cl_2)(O\cdot C_2H_3O)$. Farblose Nädelchen; Schmp. 90—91°.

In essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Chlor behandelt, entsteht 1-1-4-2-Trichlorketonaphtalin; bei weiterer Einwirkung das zugehörige Pentachlor-β-Ketohydronaphtalin. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht ein gelber, amorpher Körper. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich in sehr geringer Menge 4-Chlor-1-2-naphtochinon; als Hauptprodukt entsteht 4-3-Chlornitro-1-2-naphtochinon (1162).

1-2-4-3-Trichlornaphtol, $C_{10}H_4\cdot Cl_3OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl=C\cdot OH\\ \quad\;\,|\\ CCl=CCl\end{matrix}\right.$. Entsteht bei der Reduction von β-Pentachlorketohydronaphtalin mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz (1162). Farblose Nadeln (aus Eissessig oder Benzol-Benzin); Schmp. 162°.

Acetylderivat, $C_{10}H_4Cl_3\cdot O\cdot C_2H_3O$. Weisse, glänzende Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 133·5—134°.

In essigsaurer Lösung entsteht durch Chlor glatt Tetrachlorketonaphtalin. Mit Chromsäure entsteht ein amorpher, gelber Körper. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) oxydirt zu 3-4-Dichlor-1-2-naphtochinon (1162).

1-2-Bromnaphtol, $C_{10}H_6Br\cdot OH$. Durch Bromirung von β-Naphtol in Eisessig (761) und aus Bayer'scher Naphtolsultosäure durch Brom (760). — Nadeln; Schmp. 84°. Wird bei etwa 130° unter HBr-Entwicklung zersetzt. In Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol löslich. Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung giebt Phtalsäure. Mit PBr_3 bildet sich das bei 67—68° schmelzende Dibromnaphtalin. Das Nitrosoderivat schmilzt bei 64—65°; das Acetat ist flüssig; Siedep. 215° bei 20 Millim. Druck (167).

Tetrabrom-β-naphtol, $C_{10}H_3Br_4(OH)$. Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf β-Naphtol in Eisessiglösung (761). — Nadeln; Schmp. 156°. In Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung führt zu Monobromphtalsäure (Anhydrid Schmp. 125°).

Pentabromnaphtol, $C_{10}H_2Br_5(OH)$. Durch Bromiren von β-Naphtol bei Gegenwart von Aluminiumbromid (762). — Nadeln; Schmp. 237°. In Alkohol, Aether, Eisessig nicht löslich, wenig in heissem Benzol, mehr in Nitrobenzol. — Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert erst Tetrabromnaphtochinon, dann Tribromphtalsäure. — $Na\cdot C_{10}H_2Br_5O$. Seideglänzende Nadeln.

1-2-Jodnaphtol, $C_{10}H_6J(OH)$. Durch Einwirkung von Jod in Essigsäurelösung auf eine Lösung von β-Naphtol, Bleizucker und Natriumacetat in Eisessig (177). — Nadeln; Schmp. 94·5°. Kaliumpermanganat oxydirt zu Phtalsäure.

Sulfoderivate des β-Naphtols.

Amidothionaphtol, $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SH$. Entsteht als jodwasserstoffsaures Salz durch Erhitzen des Amids der [δ-] Amidonaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2 \cdot NH_2$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (1134). — Gelbliche Oeltropfen, welche sich in Alkohol lösen. Aus dieser Lösung krystallisirt es mit ½ Mol. Krystallalkohol in farblosen, schwer löslichen Nadeln; Schmp. 127°.

HJ-Salz. Silberglänzende, dünne Blätter.

β-Naphtolmonosulfid, $(C_{10}H_6 \cdot OH)_2S$. Entsteht durch Zusammenschmelzen von β-Naphtol mit Schwefel bei 170—180° unter Zusatz von Bleioxyd (681, 1157). Ferner aus β-Naphtol durch zweifach Chlorschwefel (1158). —

Krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 215°. Nicht löslich in Wasser; in Aether, Benzol und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Es verbindet sich in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Diazoverbindung zu orange bis blaurothen Farbstoffen (681). Bei der Entschwefelung durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 230—240° entsteht β-Dinaphtol (1157).

Diacetat, $(C_{10}H_6O \cdot C_2H_3O)_2S$. Feine, weisse Nadeln; Schmp. 154°.

Dibenzoat, $(C_{10}H_6O \cdot C_7H_5O)_2S$. Weisse, gestreckte Blättchen; Schmp. 208° (1157).

Dioxy-β-dinaphtyldisulfid, $(C_{10}H_6OH)_2S_2$. Entsteht durch Kochen von 2 Mol. β-Naphtol mit 3—4 Mol. Natron und einem Ueberschuss an Schwefelpulver in wässriger Lösung (1155). — Weisse, undurchsichtige Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Amylalkohol); Schmp. 210°. Wird von Alkalien und Schwefelalkalien mit gelber Farbe gelöst.

Beim Kochen von β-Naphtolnatrium mit Schwefel entsteht als Nebenprodukt noch ein zweiter, leichter löslicher Körper vom Schmp. 168—170° (1155).

Monosulfonsäuren des β-Naphtols. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β-Naphtol entsteht zunächst β-Naphtylschwefelsäure, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot SO_3H$ (773, 754), welche sich beim Erwärmen oder bei länger dauernder Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte in ein Gemenge von isomeren Sulfonsäuren umwandelt. Bei Anwendung von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 1 Thl. Naphtol entsteht bei längerem Stehen bei Temperaturen unter 20° als Hauptprodukt die sogen. BAYER'sche Sulfosäure, daneben nur wenig SCHÄFFER'sche. Bei einer Reactionstemperatur von 50—60° entstehen beide Säuren in etwa gleichen Mengen und bei 100° bildet sich vorwiegend die SCHÄFFER'sche Säure. Letzteres ist auch der Fall bei Anwendung von höherer Temperatur, längerer Dauer und grösserer Menge von Schwefelsäure; jedoch entstehen dann schon Disulfosäuren des β-Naphtols daneben.

β-Naphtol[-α-]sulfosäure, BAYER'sche Säure, RUMPFF'sche Säure, Croceïnsulfosäure, $C_{10}H_6(OH)SO_3H$. Entsteht aus β-Naphtylschwefelsäure oder direkt aus β-Naphtol durch Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure (764—766) und durch Diazotirung von β-Naphtylamin [α-] sulfonsäure und darauf folgendes Kochen mit Wasser (767).

Zur Darstellung der Säure (764, 766) werden 10 Kilogrm. fein gepulvertes β-Naphtol langsam unter stetigem Umrühren in ca. 20 Kilogrm. kalt gehaltene, concentrirte englische Schwefelsäure eingetragen. Das Naphtol löst sich zunächst vollständig auf, dann aber erstarrt die ganze Mischung unter gelinder Erwärmung zu einer dicken Masse. Während der eintreten-

den Erwärmung muss sorgfältig gekühlt werden, da längere Erhöhung der Temperatur die Entstehung der isomeren SCHÄFFER'schen Sulfosäure, welche sich stets in geringer Menge als Nebenprodukt bildet, begünstigt. Das dick gewordene Reactionsprodukt enthält zur Hauptsache β-Naphtylschwefelsäure und nur geringe Mengen Sulfosäure. Es wird nun so lange in geschlossenen Gefässen unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis eine Probe, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bei längerem Kochen kein Naphtol (durch Zersetzung noch vorhandener Naphtylschwefelsäure) mehr abscheidet. Nach etwa 7tägigem Stehen ist die Umwandlung vollendet. Zur Trennung von der in geringer Menge daneben entstehenden SCHÄFFER-schen Säure führt man das Endprodukt ins Bleisalz über. Das der BAYER'schen Säure bleibt in Lösung, während das andere beim Eindampfen und Erkalten auskrystallisirt. — Weitere technische Darstellungsweisen und Trennungen von der SCHÄFFER'schen Säure s. weiter unten bei der letzteren.

Für die Constitution als 2-1-Derivat scheint zwar die Bildung von 1-2-Bromnaphtol bei der Einwirkung von Brom (760) zu sprechen, jedoch ist nach O. N. WITT diese Constitution nicht möglich (1144). Wahrscheinlich besitzt sie die Constitution 2-1'- oder 2-4'- (1169, 1172).

In fester Form nicht bekannt. Salpetersäure liefert ein Dinitroprodukt. Mit schmelzendem Kali entsteht ein bei 175° schmelzendes Dioxynaphtalin. Mit Diazokörpern verbindet sie sich nur langsam zu Azofarbstoffen. Mit Diazobenzolmonosulfosäure entsteht das Croceïnscharlach oder Ponceau, 4RB (764), von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3\cdot NH_4\\ N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5\begin{cases}ONa\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases}.$$

Mit Diazoxylol verbindet sich die Sulfosäure nur in concentrirter Lösung (768). Mit Phosphorpentachlorid entstehen zunächst als Zwischenprodukte complicirte, esterartige Verbindungen, wie Trichlornaphtol-Phosphorsäureester, $PO(O\cdot C_{10}H_6Cl)_3$, Dichlornaphtol-Naphtolsulfonsäure-Phosphorsäureester, $PO(O\cdot C_{10}H_6Cl)_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$, und Dichlornaphtol-Schwefligsäureester, $SO(O\cdot C_{10}H_6Cl)_2$ (769), dann 2-3-Chlornaphtol und 2-3-Dichlornaphtalin (765) (Umlagerung?).

Die BAYER'sche Säure bildet neutrale und basische Salze (765). Das neutrale Natronsalz, $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, durch Zerlegung des rohen, neutralen Kalksalzes mit Soda oder durch Zusatz berechneter Mengen Schwefelsäure zum basischen Salze, krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Blättern, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. — Basisches Natronsalz, $C_{10}H_6(ONa)SO_3Na$. Aus Alkohol Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol, radial gruppirt zu grösseren Kugeln. — Die beiden Kaliumsalze sind den Natronsalzen vollkommen analog. — Von den Barium- und Calciumsalzen sind die neutralen sowohl wie die basischen in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. — Neutrales Zinksalz, $(C_{10}H_7SO_4)_2Zn + 2H_2O$. Nadeln. — Neutrales Bleisalz, $(C_{10}H_7SO_4)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Rhomboëder. Mehrere basische Bleisalze bekannt.

Dinitronaphtolsulfosäure, Croceïngelb, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)(NO_2)_2$. Durch Erwärmen der BAYER'schen Säure mit verdünnter Salpetersäure (1172).

Monokaliumsalz, $C_{10}H_4(OH)(SO_3K)(NO_2)_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser).

Dikaliumsalz, $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)(NO_2)_2$. Goldgelbe Blättchen.

Diamidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)(NH_2)_2$. Durch Reduction des vorhergehenden Dinitrokörpers (1172). — Monochlorhydrat. Farblose Nadeln. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, liefern eine Imidverbindung, $C_{10}H_8SN_2O_4$.

β-Naphtol[γ-]sulfosäure [2-4'-(?)]. Aus [β-]Naphtylamin[γ-]sulfonsäure durch Diazotirung und Kochen mit Wasser. Nicht näher beschrieben (1140).

2-2'-Naphtolsulfosäure, Naphtolsulfosäure F, β-Naphtol-δ-sulfonsäure. Entsteht durch Erhitzen von 2-2'-naphtalindisulfosauren Salzen mit Al-

kalien neben Dioxynaphtalin (505) und aus 2-2'-Naphtylaminsulfonsäure durch Diazotirung (503). — Mit PCl_5 entsteht Dichlornaphtalin, Schmp. 114°, mit concentrirtem Ammoniak auf 250° erhitzt bildet sich 2-2'-Naphtylaminsulfonsäure.

Natriumsalz in Wasser leicht löslich, durch Kochsalz aussalzbar. — Bariumsalz in Wasser schwer löslich. Mit Diazobenzol entsteht ein in Wasser schwer löslicher, Wolle orange färbender Farbstoff, mit α-Diazonaphtalin ein blauvioletter, mit β-Diazonaphtalin ein rother Niederschlag (503).

2-3'-Naphtolsulfosäure, SCHÄFFER'sche Säure. Entsteht aus β-Naphtol und concentrirter Schwefelsäure bei 100° (770, 772) und aus 2-3'-Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen mit Kali (239). Die sogen. ARMSTRONG'sche Säure ist mit β-Naphtol verunreinigte SCHÄFFER'sche Säure (772, 773).

Technische Darstellung und Trennung von der BAYER'schen Säure.

1 Thl. fein gemahlenes β-Naphtol wird in 2 Thle. angewärmte concentrirte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Man erwärmt dann am besten auf 50—60°, giesst in Wasser und scheidet mit Kalkmilch die überschüssige Schwefelsäure als Gyps ab. Die Kalksalze der gleichzeitig gebildeteten BAYER'schen und SCHÄFFER'schen Säure bleiben in Lösung und werden durch Zusatz von Soda in ihre sauren Natriumsalze umgewandelt.

Die Trennung der Säuren kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Will man ein chemisch reines Produkt darstellen, so verfährt man zweckmässig so, dass man die Lösung der sauren Salze mit der zur Bildung der neutralen Salze nöthigen Menge Natronlauge versetzt und eindampft. Alsdann wird der Rückstand mit 3—4 Thln. 90proc. Alkohol gekocht und heiss filtrirt, wobei das neutrale Natriumsalz der SCHÄFFER'schen Säure zurückbleibt, das der BAYER'schen Säure aber sich in grossen Krystallen mit 2 Mol. Krystallalkohol aus dem Filtrate ausscheidet (764).

Für technische Zwecke eignet sich die Trennung der naphtolsulfosauren Salze durch Wasser, indem man z. B. ihre Salze mit Erdalkalien so lange eindampft, als das Salz der SCHÄFFER'schen Säure sich als Niederschlag abscheidet, oder indem man das in Wasser gegossene Sulfurirungsprodukt mit kohlensauren Alkalien absättigt, wobei sich das Salz der SCHÄFFER'schen Säure abscheidet. Durch diesen Process können etwa ⅘ der überhaupt vorhandenen SCHÄFFER'schen Säure abgetrennt werden (771).

Ein anderes Trennungsverfahren beruht auf fractionirter Farbstoffbildung. Diazoxylol wirkt z. B. selbst in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Ammoniak auf die SCHÄFFER'sche Säure ein unter Bildung eines Azofarbstoffs, während die BAYER'sche Säure unter diesen Bedingungen nicht damit reagirt. Der gebildete Farbstoff wird ausgesalzen und die filtrirte Lösung enthält dann nur die BAYER'sche Sulfosäure (774).

Kleine, blättrige Krystalle; Schmp. 125°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach grüne Färbung; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° spaltet sie sich glatt in β-Naphtol und Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dioxynaphtalin; Schmp. 213°. Salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure färben die Lösung des Natronsalzes kirschroth und bei genügender Concentration scheiden sich glänzende braune Blättchen aus. Die Lösung dieser Körper zersetzt sich beim Kochen unter Bildung eines braunen Farbstoffs. Salpetrige Säure giebt Nitrosonaphtolsulfonsäure. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit 1 und 2 Mol. PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst das Chlorid der Säure, welches aber mit Wasser neben Naphtolsulfonsäure noch complicirte, esterartige, weiter unten zu besprechende Verbindungen liefert. Bei Anwendung von 3 Mol. PCl_5 entsteht 2·3'-Dichlornaphtalin und Chlornaphtolphosphorsäure (775).

Die Salze fluoresciren in wässriger Lösung schwach blau.

Kaliumsalz. Nadeln oder Blätter, in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. In der Lösung entsteht durch Brom zunächst ein Monobromderivat, dann ein Salz, $C_{10}H_4BrSO_6K$ (772). — $Na \cdot C_{10}H_7SO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser von 80° lösen 30·14 Thle.; von 14° 1·73 Thle.; von 11·5° 1·45 Thle. Salz. — $NH_4.A^*$. Flache Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 3 Thle. Salz. — $Ba \cdot A^*_2 + 6H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0·65 Thle. — $CaA^*_2 + 5H_2O$. — Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3·34 Thle. — $Pb \cdot A^*_2 + 6H_2O$. Blättchen, in Wasser leicht löslich (772, 776).

Sulfosäure des β-Naphtoläthyläthers, $C_{10}H_6(OC_2H_5)SO_3H$. Aus Aethyl-β-naphtol durch concentrirte Schwefelsäure (777).

$C_{10}H_6(OC_2H_5)SO_3K + H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. — $Ba \cdot A^*_2$. Zu Kugeln vereinigte Nadeln, noch schwerer löslich.

Durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf SCHAEFFER'sche Säure entsteht ebenfalls eine β-Naphtoläthersulfosäure, $C_{10}H_6(OC_2H_5)SO_3K$. Nadeln, schwer löslich (777).

Aetherpyrophosphorsäuredinaphtolsulfonsäure, $O[PO(OH)OC_{10}H_6 \cdot SO_3H]_2$. Durch Erhitzen von gleichen Molekülen β-naphtolsulfosaurem (SCHAEFFER'schem) Salz und PCl_5 auf 100°, Waschen der Reactionsmasse mit kaltem Wasser, Auflösen in heissem Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Kali. Es krystallisiren β-Naphtolsulfonsäureäther-β-naphtolsulfonsaures Kali und β-naphtolsulfonsaures Kali aus. Die Mutterlauge wird mit Schwefelsäure versetzt, das schwefelsaure Kali auskrystallisirt und die Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Auf Zusatz von Alkohol fällt das Barytsalz in kleinen Blättchen aus. Kochen mit überschüssigem Alkali zerlegt in phosphorsaures und β-naphtolsulfonsaures Salz (775).

Sulfonaphtolätherphosphorsäure, $PO\begin{cases}(OH)_2\\O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H\end{cases}$. Aus 1 Mol. naphtolsulfonsaurem Kali mit 2 Mol. PCl_5. Dargestellt analog der vorigen Verbindung. Da das Barytsalz sehr schwer löslich ist, so muss es dem Baryumsulfatniederschlage durch Kochen mit Wasser entzogen werden (775).

β-Naphtolsulfonsäureäther-β-naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2-O-C_{10}H_6-SO_2OH\end{cases}$. Durch 2-stündiges Erhitzen von 1 Mol. β-naphtolsulfonsaurem Kali mit 2 Mol. PCl_5 auf 100°, Behandlung des Produktes mit Aether und Wasser und Kochen der ätherischen Lösung mit Wasser bis zur Verjagung des Aethers. — Ausbeute 9—10 % des angewandten Kalisalzes. — Gelatinöse Masse, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. — $K \cdot C_{20}H_{13}S_2O_7$. Blättchen (aus Alkohol). Kochen mit Kali liefert β-naphtolsulfonsaures Kali (775).

β-Naphtolätherdisulfonsäure, $O\begin{cases}C_{10}H_6 \cdot SO_3H\\C_{10}H_6 \cdot SO_3H\end{cases}$. Aus dem Reactionsprodukte von 1 Mol. β-naphtolsulfonsaurem Kali und 2 Mol. PCl_5 nach zweistündigem Erhitzen auf 100°. Nach dem Waschen mit kaltem und Auskochen mit heissem Wasser wird die Lösung mit K_2CO_3 neutralisirt. Zuerst krystallisirt β-naphtolsulfonsäureäther-β-naphtolsulfonsaures Kali aus. Aus den späteren Krystallisationen wird das Kalisalz der β-Naphtolätherdisulfonsäure durch Alkohol ausgezogen (775).

Tetraanhydronaphtolsulfonsäure, $O\begin{cases}C_{10}H_6-SO_2-O-C_{10}H_6-SO_3H\\C_{10}H_6-SO_2-O-C_{10}H_6-SO_3H\end{cases}$. Entsteht hauptsächlich, wenn das durch Erhitzen von 1 Mol. naphtolsulfonsaurem Kali mit 2 Mol. PCl_5 auf 150° erhaltene Produkt nach dem Waschen mit kaltem Wasser mit Wasser gekocht wird. — Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen. — Kalisalz. Gelatinös (775).

Brom-β-Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_5Br(OH)SO_3H$. Durch Bromiren von β-Naphtolsulfonsäure in wässriger Lösung (772) und aus Brom-β-naphtol durch Chlorsulfonsäure (773). — Bei der Oxydation entsteht Phtalsäure. — $K \cdot C_{10}H_6BrSO_4 + 2H_2O$. Breite Prismen. — $Ca \cdot A^*_2 + XH_2O$. Dünne Blättchen. Schwer löslich.

β-Naphtoldisulfonsäuren. Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen bilden sich beim Sulfuriren des β-Naphtols mit 2 bis 3 Thln. gewöhn-

licher concentrirter Schwefelsäure bei 100—110° fast ausschliesslich zwei isomere Disulfonsäuren, welche als β-Naphtoldisulfosäure R (oder β-Naphtol-[α-]Disulfosäure) und als β-Naphtoldisulfosäure G (β-Naphtol-[β-] Disulfosäure) bezeichnet werden. Erstere (die R-Säure) liefert mit Diazoverbindungen mehr rothe, letztere (die G-Säure) mehr gelbe Azofarbstoffe. In der Technik bezeichnet man die reine G-Säure, welche auch durch Diazotirung von β-Naphtylamin-[γ-]disulfonsäure gebildet wird, auch als [γ-]Säure. Eine dritte isomere Säure ist durch Sulfuriren von 2-2-'Naphtolsulfonsäure (F-Säure) erhalten worden und wird als β-Naphtol-[δ-]Disulfosäure bezeichnet.

Während bei gelindem Sulfuriren aus der zunächst gebildeten β-Naphtylschwefelsäure zunächst vorwiegend BAYER'sche Monosulfosäure entsteht, welche sich dann, besonders bei höherer Temperatur, in die SCHAEFFER'sche umwandelt, entsteht bei weiterer Sulfuration aus der BAYER'schen Säure vorwiegend G-Säure, aus der SCHAEFFER'schen Säure hauptsächlich R-Säure. Letztere scheint sich auch aus der G-Säure durch längere Einwirkung von Schwefelsäure zu bilden. Siehe SCHULTZ, Steinkohlentheer (778).

Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. β-Naphtol mit 2—3 Thln. concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure solange auf 100—110°, bis in der entstandenen Lösung kein unangegriffenes β-Naphtol mehr vorhanden ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz der Monosulfosäure ab. Die Lösung wird dann eingedampft und stehen gelassen bis die gallertartige Masse der ausgeschiedenen Barytsalze krystallinisch geworden ist. Bei darauf folgender Behandlung mit Wasser geht das Barytsalz der β-Naphtol-[β-]disulfonsäure in Lösung, während das der β-naphtol-[α-]disulfonsäure grösstentheils zurückbleibt (779).

Ueber andere Methoden zur Darstellung und Trennung der R- und G-Säure, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Salze gegen Kochsalzsösung, Alkohol und Diazoverbindungen beruhen s. (778, 780—784).

β-Naphtol-[α-]disulfonsäure (R-Säure), $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$. Constitution vielleicht 2-3-2' oder 2-3-3' (1169).

Darstellungsweisen s. oben. — Seidenglänzende, zerfliessliche Nadeln. Sehr leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu rothen Farbstoffen. Verhalten gegen Tetrazodiphenyl s. (785). —

Die Salze fluoresciren in wässriger Lösung, namentlich bei Zusatz von Ammoniak. NaSalz. Warzen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol, selbst sehr verdünntem, sehr wenig löslich. — $Ba\cdot C_{10}H_5\cdot OH(SO_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln (779).

β-Naphtol-[β-]disulfosäure (G-Säure). Entsteht ausser nach den bereits angegebenen Methoden auch durch Diazotirung von β-Naphtylamindisulfosäure (783). — Gleicht ganz der R-Säure, nur noch zerfliesslicher. — Erhitzen mit PCl_5 auf 210° giebt Dichlor-β-naphtol (Schmp. 125°) und Trichlornaphtalin (Schmp. 90°) (786). —

Na-Salz. Rhombische Täfelchen oder Prismen. Sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in wässrigem Alkohol löslich. — $Ba\cdot C_{10}H_5OH(SO_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Prismen.

β-Naphtol-[δ-]disulfonsäure. Durch Sulfurirung von 2-2'-Naphtolsulfosäure (787). — Mit Diazobenzol entsteht ein schön krystallisirendes Orange, mit α-Diazonaphtalin ein Bordeaux. Die Töne der Farbstoffe sind blaustichiger als diejenigen der entsprechenden Farbstoffe aus der R-Säure.

Die Lösungen der Salze fluoresciren grün.

$Na_2\cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2$. In Wasser sehr leicht löslich. — $BaA''_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen.

Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphtol entsteht eine Disulfonsäure, deren Bariumsalz in grossen Prismen krystallisirt (773).

β-Naphtoltrisulfonsäure, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_3$. Zur Darstellung erhitzt man 1 Thl. β-Naphtol mit 4 bis 5 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 % SO_3 auf 140—150°, bis eine Probe mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert (788). Andere Methode s. (789, 790).

Nitroso- und Nitroderivate des β-Naphtols.

Nitroso-β-naphtol, $C_{10}H_7NO_2$, s. Artikel Chinone.

1-2-Nitronaphtol, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OH$. Entsteht durch Oxydation von 1-2-Nitrosonaphtol mit verdünnter Salpetersäure (792), beim Kochen von 1-2-Nitronaphtylamin (Schmp. 126—127°) oder von 1-2 Nitroacetnaphtalid (Schmp. 123·5°) mit Natronlauge (796, 797) und aus Nitronaphtoläthyläther durch Kali (798). — Gelbe Nadeln oder dickere Prismen. Schmp. 103°. Leicht löslich in Alkohol.

Natriumsalz, rothe Nadeln, in Natronlauge unlöslich.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6(NO_2)O \cdot C_2H_5$, entsteht durch Nitriren von β-Naphtoläthyläther in Eisessiglösung (798). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 103—104°. Mit alkoholischem Ammoniak bei 160—170° entsteht 1-2-Nitronaphtylamin (Schmp. 126—127°).

Acetat, $C_{10}H_6(NO_2)O \cdot C_2H_3O$. Durch Eintragen von Nitronaphtolnatrium in eine absolut ätherische Lösung von Acetylchlorid (799). — Lange Nadeln; Schmp. 61°. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub entstehen Acetylamidonaphtol und Aethenylamidonaphtol.

Dinitro-β-naphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Entsteht beim Nitriren von β-Naphtol in alkoholischer Lösung (800) und durch Einwirkung von Salpetersäure auf β-Naphtylschwefelsäure (773), auf β-Nitrosonaphtol (773), auf Benzolazo-β-naphtol und auf p- und o-Toluolazo-β-naphtol (862). Ferner durch Diazotirung von β-Naphtylamin und darauf folgende Einwirkung von Salpetersäure (801). — Hellgelbe Nadeln. Schmp. 195°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Oxydation führt zu m-Nitrophtalsäure (Schmp. 160°).

Salze. Meist sehr schwer löslich. $K \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2O + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ag \cdot A^*$. Gelblich roth. — Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2O \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln; Schmelzpunkt 138° (801). Mit Ammoniak entsteht Dinitro-β-naphtylamin.

Trinitronaphtolmethyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3O \cdot CH_3$. Aus β-Naphtolmethyläther durch Nitrirung (730). — Farblose Nadeln; Schmp. 213°. Aethyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3O \cdot C_2H_5$. Gelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 186° (730).

Amidoderivate des β-Naphtols.

1-2-Amidonaphtol, $C_{10}H_6(NH_2)OH$. Bildet sich aus 1-2-Nitronaphtol (Schmp. 103°) durch Reduction (796, 797). Ferner durch Reduction von 1-2-Nitrosonaphtol (Schmp. 109·5°) (792), aus allen Azoderivaten des β-Naphtols, z. B. des Benzolsulfosäureazo-β-naphtols, $C_{10}H_6(OH) - N_2 - C_6H_4 \cdot SO_3H$ (802), und den Azoderivaten der β-Naphtolsulfonsäure und β-Naphtoldisulfonsäure (803). — Farblose Krystallschuppen (beim Fällen des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natrium), quadratische Täfelchen (aus Aether) (1138), die im feuchten Zustande sich sehr rasch dunkel färben. In Wasser sehr schwer löslich, in Ammoniak mit gelber Farbe, an der Luft rasch in Dunkelbraun übergehend (Unterschied von 2-1-Amidonaphtol). Die ätherische Lösung fluorescirt schön violett. Chromsäure und Eisenchlorid oxydiren zu 1-2-Naphtochinon. Chlor liefert Dichlor-1-2-Naphtochinon; Brom wirkt analog.

$C_{10}H_9NO \cdot HCl$. Feine Nadeln. — Pikrat. Gelber Niederschlag; Schmp. 109—110°.

Der Methyläther bildet bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure Amidonaphtol und Methylalkohol (711).

1-2-Acetylamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown NH\cdot C_2H_3O\end{smallmatrix}$. Durch Reduction von Nitronaphtolacetat mit Zinkstaub und Eisessig, wobei als Nebenprodukt Aethenylamidonaphtol entsteht (799). — Blättchen; Schmp. 255°. Bei der Sublimation geht es über in

Aethenylamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$. — Oel von anisähnlichem Geruch. In Aether mit blauer Fluorescenz löslich. Bildet mit Säuren Salze. — $(C_{12}H_9NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

1-2-Benzoylamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown NHC_7H_5O\end{smallmatrix}$. Durch Reduction von Nitronaphtolbenzoat neben Benzenylamidonaphtol (710, 799). — Blättchen; Schmp. 245°. Bei vorsichtiger Sublimation entsteht daraus

Benzenylamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_5$. Dasselbe entsteht auch aus Nitroso-β-naphtolbenzoylester durch Reduction. — Nadeln; Schmp. 136°. Die Lösungen fluoresciren blau. — $(C_{17}H_{11}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$. Schön gelbe Nadeln (aus starker alkoholischer Salzsäure), von Wasser und Alkohol sofort zersetzt.

Thiocarbamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot SH$. Entsteht neben anderen Körpern bei 8—12 stündigem Erhitzen von Benzolazo-β-naphtol mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff auf 250°, sowie durch Erhitzen von 1-2-Amidonaphtol mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf 130—140° (1151).

Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 248—249°. In Alkohol sehr leicht, in heissem Benzol kaum, in heissem Eisessig leicht löslich. In Alkali löslich.

Pikrat. Krystallinischer Niederschlag; Schmp. 207—208°.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—180° entsteht 1-2-Amidonaphtol. Beim Kochen mit Anilin bildet sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff das Carbanilamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot NH\cdot C_6H_5$. Durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung entsteht ein

Disulfür, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot S\cdot S\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ =\!\!\!\!\diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C_{10}H_6$. Quadratische Blättchen (aus Benzol); Nadeln (aus Eisessig).

Carbanilamidonaphtol, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!=\end{smallmatrix}C\cdot NH\cdot C_6H_5$. Bildet sich als Hauptprodukt beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtol mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff auf 250°; ferner durch Kochen von Thiocarbamidonaphtol mit Anilin (1151).

Die Verbindung besitzt schwach basischen Charakter und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 167—168°. In Alkali unlöslich.

Acetat. Glänzende, flache Nadeln.

Pikrat, $C_{17}H_{12}N_2O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallinischer Niederschlag. Schmp. 209—210°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° spaltet es sich in Amidonaphtol, Kohlensäure und Anilin.

Amido-β-naphtol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$. Entsteht durch Reduction der aus β-Naphtol-α-Sulfonsäure (BAYER'sche Säure) und Diazoverbindungen (z. B. Diazobenzolchlorid) erhaltenen Farbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (1138).

Blass rosenrothe, mikroskopische Blättchen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, schwer löslich in Natriumacetatlösung. Leicht löslich in Alkali. Diese Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tief orangebraun. Reducirt sowohl in saurer, als namentlich in ammoniakalischer Lösung Silbersalze zu metallischem Silber. Diazoverbindungen wirken nicht ein,

sondern werden nur unter Stickstoffentwickelung und Braunfärbung zersetzt, mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin entsteht in etwa 50proc. Essigsäure erhitzt ein violetter Farbstoff, dessen wässrige Lösung durch Natronlauge roth gefärbt wird (1138).

Amido-β-naphtol-β-sulfonsäure. Entsteht aus Nitrosonaphtolsulfonsäure durch Reduktion (776). Ferner durch Reduction der aus SCHAEFFER'scher β-Naphtol-β-sulfonsäure und Diazoverbindungen erhaltenen Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (1141, 1138).

Lange, farblose Nadeln, welche sich in kleinen Mengen aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Grössere Mengen lösen sich in Wasser nicht ohne Zersetzung. Alkalische Lösungen durchlaufen rasch einen ähnlichen Farbenwechsel wie alkalische Pyrogallussäurelösung. Mit Diazoverbindungen, welche von salpetriger Säure völlig frei sind, tritt Farbstoffbildung ein (1138).

Amido-β-naphtol-[γ-]sulfonsäure. Entsteht durch Reduction von Azoderivaten der β-Naphtol-[γ-]sulfonsäure (1138). Kleine, blass rosenrothe Kryställchen. In Wasser selbst in der Siedehitze kaum löslich. Reagirt nicht mit Diazoverbindungen oder Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.

Amido-β-β-naphtol-[δ-]sulfonsäure. Bildet sich durch Reduktion der aus der CASELLA'schen Naphtolsulfosäure F. dargestellten Azofarbstoffe (1138).

Die Säure ist im allgemeinen der Amido-β-naphtol-β-sulfonsäure ähnlich. In siedendem Wasser weit schwerer löslich als diese; färbt sich in alkalischer Lösung nur langsam braun. Reducirt Silbernitrat erst nach einigen Sekunden. Reagirt nicht mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, wohl aber mir einigen Diazoverbindungen.

Amido-β-naphtol[α-]disulfosäure, $C_{10}H_4(NH_2)(OH)(SO_3H)_2$. Entsteht durch Reduction des Anilin-azoderivats der β-Naphtoldisulfonsäure R (im Handel als »Ponceau 2 G« bekannt) (1138).

Das saure Natriumsalz bildet haarfeine, seideglänzende Spiesse, welche in trocknem Zustande beständig, in wässriger Lösung aber äusserst zersetzlich sind. Weder Diazoverbindungen noch Nitrosodimethylanilin liefern charakteristische Färbungen. Silbersalze werden momentan reducirt (1138). Wässrige Lösungen enthalten nach kurzem Erwärmen das Ammoniaksalz einer neuen Säure, vielleicht einer Dioxynaphtalindisulfosäure (803, 1138).

Amido-β-naphtol-[γ-]disulfonsäure. Bildet sich durch Reduktion der von der β-Naphtol-[γ-]disulfonsäure sich ableitenden Azofarbstoffe, z. B. des »Orange G« (1138).

Das saure Natriumsalz bildet schneeweisse Prismen. Es ist beständiger als das des isomeren Körpers. Die Reaktionen sind dieselben, wie bei der [α-]Disulfonsäure, doch gehen sie bedeutend träger vor sich. Beim Kochen der wässrigen Lösung erfolgt dieselbe Umlagerung wie bei dem Isomeren, jedoch ebenfalls weit langsamer.

Azoderivate der Naphtole s. Bd. IV, pag. 33—43.

9. Homologe der Naphtole.

(2-1-?)Methylnaphtol, $C_{10}H_5(CH_3)OH$. Entsteht neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Phenylhomoparaconsäure (Schmp. 177°) (1152). — Gelbe Nadeln vom Schmp. 93°, die sich in siedendem Wasser farblos lösen. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Methylnaphtalin.

(3-1-?)Methylnaphtol. Bildet sich bei der trocknen Destillation von Phenylisohomoparaconsäure (Schmp. 124.5°) (1152). — Farblos; Schmp. 92°. Durch Destillation mit Zinkstaub liefert es β-Methylnaphtalin.

Dimethylnaphtol, $C_{10}H_5(CH_3)_2 \cdot OH$. Entsteht durch Erhitzen von santoniger oder isosantoniger Säure mit 3 Thln. Barythydrat auf über 360° (814), ferner neben Dimethylnaphtalin beim Erhitzen von santoniger Säure mit Zinkstaub und beim Erhitzen von Dihydrodimethylnaphtol mit Schwefel. — Glänzende Nadeln; Schmp. 135—136°; sublimirt schon bei 100°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 abgeschieden. — Glühen mit Zinkstaub giebt Dimethylnaphtalin und etwas Naphtalin. Mit Chromsäure und Eisessig entsteht ein bei 104—105° schmelzender Körper,

$C_{12}H_{12}O_2$, der in Alkalien unlöslich ist und von Jodwasserstoff und Phosphor wieder zu Dimethylnaphtol reducirt wird.

Methyläther, $C_{10}H_5(CH_3)_2O \cdot CH_3$. Prismen; Schmp. 68°.

Aethyläther. Schmp. 90°.

Acetylverbindung. Schmp. 78°.

Dihydrodimethylnaphtol, $C_{10}H_7(CH_3)_2OH$. Durch Erhitzen von Santonsäure im CO_2-Strom auf über 320° (814). — Nadeln; Schmp. 113°. Mit Schwefel erhitzt entsteht Dimethylnaphtol, mit Schwefelphosphor Dimethylnaphtalin.

Aethylnaphtol, $C_{10}H_6(C_2H_5) \cdot OH$. Durch Schmelzen von äthylnaphtalinsulfonsaurem Blei mit Kali (815). — Silberglänzende Blättchen; Schmp. 98°. In kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

10. Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$.

1-2-Dioxynaphtalin, [β-]Naphtohydrochinon. Entsteht durch Reduktion von 1-2-Naphtochinon mittelst schwefliger Säure (796, 802). — Silberglänzende, gestreckte Blättchen; Schmp. ca. 60°. In Alkali mit gelber, bei Luftzutritt grün werdender Farbe löslich. Aetzt in wässriger Lösung die Haut sehr stark.

Diacetat, $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_3O)_2$. Blättchen; Schmp. 104—106° (816).

Monochlorderivat, $C_{10}H_5Cl(OH)_2$. Aus Chlor-1-2-naphtochinon durch schweflige Säure (817). — Nadeln; Schmp. 116—117°.

Dichlorderivat, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. Aus Dichlor-1-2-naphtochinon durch schweflige Säure. (817). — Nadeln; Schmp. 125°.

Bromnaphtohydrochinon, $C_{10}H_5Br(OH)_2$. Aus Bromnaphtochinon durch schweflige Säure. Schmp. 193° (899).

Nitro-1-2-hydronaphtochinon, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)_2$. Bildet sich durch gelinde Reduction von Nitro-1-2-naphtochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure (791). — Rothe, rhomboïdale Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Chromsäure oxydirt zu Nitro-1-2-naphtochinon, Salpetersäure zu Phtalsäure, Eisenchlorid zu Nitronaphtochinhydron.

Amido-1-2-hydronaphtochinon, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$, entsteht durch fortgesetzte Reduction von Nitro-1-2-naphtochinon oder des Nitro-1-2-hydronaphtochinons mit Zinn und Salzsäure (791).

$C_{10}H_9NO_2 \cdot HCl$. Tafeln, die sich an der Luft bräunen. Ammoniak fällt daraus einen braunen Körper, der durch Grün in Blau übergeht. Eisenchlorid giebt einen schwarzblauen Niederschlag. Silberlösung wird reducirt.

1-4-Dioxynaphtalin, [α-]Hydronaphtochinon. Bildet sich durch Reduktion von 1-4-Naphtochinon mit Jodwasserstoffsäure und Phorphor oder mit Zinn und Salzsäure (818, 819). — Lange Nadeln; Schmp. 176°. In Alkohol, Aether, Eisessig und kochendem Wasser leicht löslich, schwer in heissem Benzol, fast nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Oxydationsmittel geben leicht 1-4-Naphtochinon.

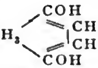
Diacetat, $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_3O)_2$. Glänzende Tafeln; Schmp. 128—130° (816).

Dichlorhydronaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. Aus [α-]-Dichlor-[1-4]-naphtochinon durch Jodwasserstoff und Phosphor (820) oder durch Schütteln einer ätherischen Lösung desselben mit verdünnter wässriger Zinnchlorürlösung (821). — Säulen; Schmp. 135°.

Diacetat, $C_{10}H_4Cl_2(O \cdot C_2H_3O)_2$. — Nadeln; Schmp. 236° (820).

Chloranilidohydronaphtochinon, $C_{10}H_4Cl(NH \cdot C_6H_5)(OH)_2$. Aus Chloranilidonaphtochinon durch $SnCl_2$ (822). — Rundliche Krystalle. Schmp. 170—171° (unter Zersetzung).

Acetylderivat. Dicke Krystalle; Schmp. 168—169°.

1-Benzoyl-1'-4'-naphtohydrochinon(α): $C_6H_5CO - C_6H_3$ . Entsteht durch Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure, besser von Zinnchlorür auf 1-Benzoyl-1'-4'-naphtochinon (1118). — Silberglänzende Blättchen; Schmp. 190—191° unter Zersetzung. In heissem Benzol ziemlich leicht, in kaltem fast nicht löslich.

Acetylderivat. Täfelchen (aus Benzol-Benzin); Schmp. 154—155°.

1 4'-Dioxynaphtalin. Entsteht beim Schmelzen von 1-4'-naphtalindisulfonsaurem Salz (823) oder von 1-4'-naphtolsulfosaurem Salz (824) mit Kali. — Schmp. oberhalb 220°. In Wasser schwer löslich, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Aether, mässig in Alkohol und Eisessig. Reducirt Silbernitratlösung in der Kälte. — Chromsäure oxydirt zu α-Oxy-1-4-naphtochinon, Juglon (908).

Acetylderivat, $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_3O)_2$. Krystalle; Schmp. 159—160° (823).

1-1'-Dioxynaphtalin.

Dargestellt durch Schmelzen von 7 Thln. Naphtsulton mit 30 Thln. Kalihydrat und 10 Thln. Wasser im Silbertiegel. Nach dem Zusammenschmelzen erhitzt man 15—20 Minuten auf 200—230°. Das erkaltete Produkt wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und in heissem Wasser gelöst, aus welchem der Körper beim Erkalten auskrystallisirt (849).

Blättchen (aus Wasser); Schmp. 140°. In heissem Wasser ziemlich schwer löslich, von Aether, Benzol, Toluol leicht aufgenommen. Geschmack nachhaltig beissend. — Mit Eisenchlorid entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag in grünlicher Flüssigkeit, der bald dunkelgrün wird, während die Flüssigkeit sich entfärbt. Andere Farbenreactionen s. (849).

Acetat, $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_3O)_2$. Silberglänzende Blättchen; Schmp. 147—148°.

2-2'-Dioxynaphtalin. Durch Schmelzen von 2-2'-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (239, 825). — Nadeln; Schmp. 186°. Sublimirt fast unzersetzt in Blättchen; mit Wasserdampf spurweise flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in heissem Wasser; mässig löslich in Benzol und Chloroform, fast nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aetherische und alkalische Lösungen färben sich an der Luft rasch schwarz. — Chlorkalklösung färbt vorübergehend dunkelroth; mit Eisenchlorid keine Färbung.

Dimethyläther, $C_{10}H_6(OCH_3)_2$. — Blättchen; Schmp. 134°.

Diäthyläther. Durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit Alkohol und Salzsäure auf 150° (826). — Blätter; Schmp. 104°.

Diacetat, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$. Blättchen; Schmp. 129°.

2-3'-Dioxynaphtalin. Aus 2-3'-naphtolsulfonsaurem (Schäffer'schem) Salz (827) und aus 2-3'-naphtalindisulfonsaurem Salz durch Schmelzen mit Kali (229, 828, 829). — Dünne, glänzende Tafeln. Schwärzt sich bei 200°; Schmelzpunkt 215—216°. Sublimirbar. In Wasser leichter löslich als die 2-2'-Verbindung. In alkalischer Lösung entsteht durch o-Diazophenolsulfosäure eine intensiv rothe Färbung. (Unterschied von 2-2'-Derivat) (830).

Diäthyläther, Schmp. 162°. Diacetylderivat, Schmp. 175°.

Durch Erwärmen mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure entsteht eine

Disulfonsäure, $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2$ (831). — Nadeln oder Blättchen. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

$Ba \cdot C_{10}H_6S_2O_8 + 2H_2O$. Mikroskopische Körnchen oder Blättchen.

Durch Schmelzen von Bayer'schem naphtolsulfosaurem Salz mit Kali wurde ein Dioxynaphtalin erhalten (827). — Nädelchen; Schmp. 178°. In Alkohol und Aether sehr leicht, reichlich in Benzol, ziemlich leicht in Wasser löslich.

Die Lösungen, besonders die in Alkali, färben sich an der Luft schnell braun und geben mit Eisenchlorid einen tiefdunkelblauen Niederschlag.

Diäthyläther, Nadeln; Schmp. 67°. Acetat. Schmp. 108°.

Aus einer durch Sulfuriren von β-Naphtalinsulfosäure bei Temperaturen unter 150° erhaltenen Naphtalindisulfosäure entsteht durch Erhitzen mit Alkali ein

Dioxynaphtalin, welches aus Benzol in gezackten Blättchen, Schmp. 135·5°, krystallisirt. Sublimirbar (1164).

Ein Isohydronaphtochinon (?) entsteht durch Erhitzen von Dichlornaphthydrenglycol mit 30 Thln. Wasser auf 150° (833). — Kleine Nadeln. In Wasser und Aether löslich, in Chloroform und Benzol unlöslich. Die Lösungen, besonders die in Alkali, röthen sich rasch an der Luft. Silberlösung wird in der Kälte reducirt. Eisenchlorid fällt braungelbe Flocken, in Alkali löslich.

Dinitrodioxynaphtalindiäthyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. Aus [ε-]Dichlordinitronaphtalin mit alkoholischem Kali (834). — Kleine, gelbe Nadeln; Schmp. 228—229°.

Amidodioxynaphtalin, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$. Durch Reduction von Oximidonaphtol mit Zinn und Salzsäure (806). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser; färbt sich im feuchten Zustande sehr leicht schwarz. Durch Ammoniak wird aus dem salzsauren Salze Oximidonaphtol abgeschieden.

11. Trioxynaphtaline, $C_{10}H_5(OH)_3$.

1-2-4-Trioxynaphtalin. Entsteht durch Reduction von Oxy-1-4-naphtochinon mit Zinn und Salzsäure (806). — Gelbe Nadeln. Absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft Sauerstoff, indem es in Oxynaphtochinon übergeht. Reducirt Silber-, Quecksilber- und Kupferlösungen.

[α-]Hydrojuglon, $C_{10}H_5(OH)_3(OH:OH:OH = 1:4:1')$. Findet sich neben dem [β-]Derivat in den grünen Wallnussschalen der unreifen Nüsse.

Es wird daraus erhalten durch Ausziehen mit salzsäurehaltigem Wasser, dem eine geringe Menge Zinnchlorür zugesetzt ist, um die Oxydation durch die Luft zu verhüten. Dem Nussschalenauszuge wird das Hydrojuglon mit Aether entzogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende, bald erstarrende Rückstand wiederholt mit zinnchlorürhaltigem Wasser ausgekocht, wobei die Phenole in Lösung gehen und ein braunes Harz zurückbleibt. Aus den concentrirten Lösungen scheidet sich das Hydrojuglon beim Erkalten ab; sonst wird es der Lösung durch Aether entzogen. Man digerirt nun mit Chloroform, wobei das [α-]Hydrojuglon zurückbleibt und das [β-]Hydrojuglon in Lösung geht. Aus 3 Centnern unreifer Nüsse wurden erhalten: ca. 100 Grm. [α-] und gegen 20 Grm. [β-] Verbindung.

Bei Verwendung der Schalen reifer Nüsse sind die Phenole im salzsauren Auszuge in gebundener Form vorhanden, so dass sie sich mit Aether nicht ausziehen lassen. Zusatz eines Oxydationsmittels bewirkt Ausscheidung von Juglon, welches dann durch Zinnchlorür zu Hydrojuglon reducirt und so gewonnen werden kann (835).

Farblose Blättchen oder Nadeln; Schmp. 168—169°. In Wasser von 25° etwa 1 : 200 löslich; sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Geruchlos. Giftig. An der Luft färbt es sich oberflächlich graugrün. Die wässrige, besonders aber die alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft sehr rasch zu Juglon. Eisenchlorid und Bromwasser oxydiren leicht zu Juglon. Destillation mit Zinkstaub giebt Naphtalin. — Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung liefert Oxyjuglon (906). Durch Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid entstehen Acetyl- und Benzoylderivate des [β-]Hydrojuglons (s. d.) Durch anhaltendes Kochen von [β-]Hydrojuglon mit verdünnter Salzsäure entsteht [α-]Hydrojuglon. — Beim

Schmelzen von [α-]Hydrojuglon mit 6—8 Thln. Kali entstehen: Metaoxybenzoësäure, Phenol, Salicylsäure, Brenzkatechin und eine schwer lösliche Säure von unbekannter Zusammensetzung.

[β-]Hydrojuglon. Neben dem [α-]Derivat in den grünen Nusschalen (835). Aus seinem Isomeren darstellbar durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (am besten in einer Wasserstoffatmosphäre).

Sechsseitige, dünne Tafeln; Schmp. 96—97°. In 900—1000 Thln. Wasser von 25° löslich. Leicht in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether löslich. Mit Wasserdampf flüchtig; dabei aromatischen Geruch verbreitend. Geschmack scharf brennend. — Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft schnell roth. — Eisenchlorid färbt die Lösung tief roth, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Andere Oxydationsmittel wirken in der Kälte nicht ein. Kochen mit verdünnter Salzsäure führt in [α-]Hydrojuglon über. Kochen mit Eisenchlorid in saurer Lösung oxydirt deshalb zu Juglon. Bromwasser liefert einen bromhaltigen Niederschlag.

Triacetylhydrojuglon, $C_{10}H_5(O \cdot C_2H_3O)_3$. Prismen; Schmp. 129—130°.

Tribenzoyl.[β-]hydrojuglon, $C_{10}H_5(O \cdot C_7H_5O)_3$. Nadeln; Schmp. 228—229°.

Die aus [α-]Hydrojuglon erhaltenen Säurederivate sind mit diesen identisch.

12. Dinaphtole.

α-Dinaphtol, $\begin{array}{l} C_{10}H_6 \cdot OH \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot OH \end{array}$. Bildet sich durch Oxydation von α-Naphtol mit Eisenchlorid (836).

Am besten so dargestellt, dass man eine wässrige Lösung von α-Naphtolnatrium mit einer Mischung von Eisenchlorid und Salzsäure versetzt, so dass das in fein vertheiltem Zustande sich ausscheidende Naphtol gleich der Wirkung des Eisenchlorids ausgesetzt wird (837).

Silberglänzende, rhombische Tafeln; Schmp. 300°. In Wasser nicht, in Chloroform und Benzol schwer, in Alkohol und Aether leicht, auch in Alkalien löslich. Bei der Destillation entsteht α-Naphtol. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine röthlichviolette Färbung, mit Salpetersäure ein violetter Niederschlag. Zinn und Salzsäure wirken nicht ein.

Dimethyläther, $C_{20}H_{12}(O \cdot CH_3)_2$. Glänzende Tafeln; Schmp. 251° (838). — Diäthyläther. Perlmutterglänzende Blättchen; Schmp. 211° (838). — Dibenzoyläther, $C_{20}H_{12}(O \cdot C_7H_5O)_2$. Rhombische Tafeln; Schmp. 253° (839).

β-Dinaphtol. Entsteht durch Oxydation von β-Naphtol mit Eisenchlorid (836).

Zur Darstellung versetzt man die Lösung von 5 Thln. β-Naphtol in viel Aether nach und nach mit 8 Thln. wasserfreiem Eisenchlorid und kocht dann am Rückflusskühler, bis das meiste Naphtol oxydirt ist. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Kalk digerirt und mit Natronlauge übersättigt. Das aus der alkalischen, filtrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure ausgeschiedene β-Dinaphtol wird mit kochendem Wasser oder kochendem Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt (840).

Flache Nadeln; Schmp. 218° (corr.) Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das α-Dinaphtol. Mit Eisenchlorid entsteht eine grünliche, beim Erhitzen lebhaft roth, dann braun werdende, mit Salpetersäure eine dunkelgrüne Färbung (839). Bei der Destillation entsteht β-Naphtol, mit Zinkstaub destillirt α-α-Dinaphtyl, mit P_2O_5 oder Chlorzink bei 250° β-Dinaphtylenoxyd. Starkes Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Chlorzinkanilin liefert Dinaphtylenimid resp. Phenyldinaphtylenimid. Schmelzendes Kali, sowie Zinn und Salzsäure sind ohne Ein-

wirkung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht β-Oxynaphtoylbenzoësäure, $C_{18}H_{12}O_4$ (840).

Pikrat, $C_{20}H_{14}O_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelblichweisse Spiesse; Schmp. 173° (840). — Dimethyläther, $C_{20}H_{12}(O \cdot CH_3)_2$. Doppelpyramiden; Schmp. 190°. — Diäthyläther. Nadeln; Schmp. 90° (838). — Monobenzoylester, $C_{20}H_{12}(OH)(O \cdot C_7H_5O)$. Rhombische Tafeln; Schmp. 204°. — Dibenzoylester, $C_{20}H_{12}(O \cdot C_7H_5O)_2$. Vierseitige Prismen; Schmp. 160° (839).

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine β-Dinaphtoldisulfonsäure, deren Bariumsalz, $C_{20}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, schwer löslich und eine β-Dinaphtoltetrasulfonsäure, deren Bariumsalz, $C_{20}H_8(OH)_2(SO_3)_4Ba_2$ leicht löslich ist (837).

Dinitro-β-dinaphtoldisulfonsäure, $C_{20}H_6(NO_2)_2(OH)_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$, entsteht durch Nitriren des Ba Salzes der Disulfonsäure (837). — Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Ein drittes Dinaphtol entsteht durch Schmelzen von β-Oxynaphtaldehyd mit Kali neben Oxynaphtoësäure und β Naphtol (841). — Feine, seideglänzende Nadeln; Schmp. 195°. Leicht löslich in Alkalien, nicht in kalter Sodalösung, fast nicht in Wasser. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

α-Dinaphtylenoxyd, $\begin{matrix} C_{10}H \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O$. Bildet sich aus α-Naphtol bei der Destillation mit 3 Thln. Bleioxyd (842), und durch längeres Sieden bei Luftzutrittt, beim Einleiten von Salzsäuregas in siedendes α-Naphtol, durch 40stündiges Erhitzen desselben auf 350—400° und durch Erhitzen auf 180—200° bei Gegenwart von Chlorzink (843). Ferner neben Naphtalin und α-Naphtol bei der trockenen Destillation von Naphtolcalcium (844). — Nadeln; Schmp. 184°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol; leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff wirkt nicht ein.

Pikrat, $C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dunkelrothe Nadeln; Schmp. 173°.

Dichlordinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, entsteht durch Einwirkung von PCl_5 (842). — Gelbe Nadeln, Schmp. 150—151°; sublimirbar.

Dibromdinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Br_2O$. Durch Einwirkung von Brom in CS_2 Lösung (842). — Hellgelbe Krystalle; Schmp. 287°.

Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure, $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$. Durch Erwärmen von Dinaphtylenoxyd mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 100° (842). — Krystallinisch. — $Ba \cdot C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz.

Dinitrodinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Durch Nitriren in Eisessiglösung. — Gelbe Nadeln; Schmp. 270°; sublimirt.

β-Dinaphtylenoxyd. Entsteht bei längerem Sieden von β-Naphtol bei Luftzutritt, durch Destillation mit Bleioxyd, in geringer Menge durch Erhitzen für sich auf 350—400° oder mit Chlorzink auf 270°. Ferner durch trockene Destillation von β-Naphtolcalcium (neben Naphtalin und β-Naphtol) und durch Destillation von β-Naphtol mit Phosphorpentoxyd (840, 842—845).

Silberglänzende Blättchen; Schmp. 161°. In siedendem Alkohol, kaltem Eisessig und Benzol wenig, in warmem Benzol ziemlich reichlich löslich, leicht in Aether. In kalter concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe löslich, die beim Erwärmen violett, dann dunkelblau, auf Wasserzusatz orangeroth und fluorescirend wird. Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kali wirkt nicht ein.

Pikrat, $C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Zinnoberrothe Nadeln, unbeständig; Schmp. 170 bis 171° (843).

Dichlordinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Cl_2O$. — Gelbe, seideglänzende Nadeln; Schmelzpunkt 245°.

Dibromdinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Br_2O$. — Gelbe Nadeln; Schmp. 247°.

Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure, $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$ (842). — $C_{20}H_8S_4O_{13}\cdot Ba_2 + 2H_2O$. Schuppen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Dinitrodinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Orangerothe Nadeln; Schmp. 221°.

Phenylen-α-naphtylenoxyd, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > O$. Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtol mit 1 Thl. Phenol und 4 Thln. Bleioxyd (846). Das Destillat wird mit Natronlauge von den unveränderten Phenolen befreit, mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol krystallisirt. — Gelbe Nadeln; Schmp. 178°. Sublimirt bei 280°, destillirt oberhalb 360°. Löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün, wird durch Salpetersäure roth. Chromsäure oxydirt zu Phenylen-α-naphtylenoxydchinon.

Pikrat, $C_{16}H_{10}O\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dunkelrothe Nadeln; Schmp. 165°.

Dichlorphenylennaphtylenoxyd, $C_{16}H_8Cl_2O$. Feine Nadeln; Schmp. 245°.

Dibromphenylennaphtylenoxyd, $C_{16}H_8Br_2O$. — Nadeln; Schmp. 284°.

Phenylennaphtylenoxydtetrasulfonsäure, $C_{16}H_6O(SO_3H)_4$. Blättchen. — $Ba\cdot C_{16}H_6S_4O_{13} + 4H_2O$. Leicht löslich.

Dinitrophenylennaphtylenoxyd, $C_{16}H_8(NO_2)_2O$. Krystalle; Schmp. 235°.

Phenylen-β-naphtylenoxyd. Entsteht neben viel β-Naphtylenoxyd beim Erhitzen von β-Naphtol mit Phenol und Bleioxyd (846), sowie beim Glühen von Phenylennaphtylenoxydchinon (durch Oxydation von Phenylnaphtylcarbazol) mit Zinkstaub (847). — Gelbliche Blättchen; Schmp. 296°. Löslich in Toluol, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig. In warmer concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe löslich, die allmählich in Blau übergeht; Zusatz von Wasser bewirkt orangerothe Fluorescenz. Mit Chromsäure entsteht Phenylen-β-naphtylenoxydchinon.

Benzaldi-α-naphtol, $C_6H_5-CH<\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot OH \\ C_{10}H_6\cdot OH \end{matrix}$. Entsteht aus α-Naphtol und Benzaldehyd. — Weisses Pulver, bräunt sich an der Luft (811).

Aethyliden-β-dinaphtyloxyd, $CH_3-CH<\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}>O$, und

Benzal-β-dinaphtyloxyd, $C_6H_5-CH<\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}>O$, s. Bd. VII, pag. 489.

Aethenyltri-α-naphtol, Trioxytrinaphtyläthan, $\begin{matrix} CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH \\ | \\ CH<\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot OH \\ C_{10}H_6\cdot OH \end{matrix} \end{matrix}$. Bildet sich durch Einwirkung von 1 Mol. Dichloräther auf 3 Mol. α-Naphtol unter Entwicklung von Salzsäure und Chloräthyl.

Das Produkt wird in Natronlauge gelöst, von geringen Mengen fester Substanzen filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Durch wiederholtes Kochen mit Wasser, Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure, darauf folgendes Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung und Filtriren der Lösung in ausgekochtes Wasser erhält man es in schneeweissen Flocken. Von geringen Mengen Zinkoxyd lässt es sich durch Lösen in Aether befreien (848).

Amorphes, weisses Pulver, färbt sich dunkel an feuchter Luft. — Triacetat, $C_{32}H_{21}(O\cdot C_2H_3O)_3$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln.

Aus β-Naphtol (2 Mol.) und Dichloräther (1 Mol.), welche energisch auf einander einwirken, entsteht ein Körper $C_{22}H_{15}ClO$; Schmp. 174°. Constitution noch nicht aufgeklärt (848).

13. Chinone.

Allgemeines. S. Artikel Chinone, Bd. II, pag. 596, und Einleitung zum Artikel Naphtalin, Bd. VII, pag. 376.

1·4-Naphtochinon([α-]Naphtochinon), $C_{10}H_6O_2$. Bildet sich durch Oxydation von Naphtalin mittelst Chromsäure (819, 857, 858); ferner durch Oxydation von 1·4-Diamidonaphtalin (467), von 1·4·Amidonaphtol (467), α-Naphtylamin, Dimethyl-α-naphtylamin, Naphtionsäure (819, 853), α-Naphtol und Acetyl-α-naphtol (854); durch kurzes Erwärmen des bei 57° schmelzenden Chlornaphtols und des bei 94° schmelzenden Dichlornaphtalins mit concentrirter Salpetersäure (647). Ferner entsteht es durch Spaltung des Naphtolblau, $N\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2, \\ C_{10}H_6\cdot O \end{cases}$ (N und O verbunden), mit verdünnter Salzsäure in 1·4-Naphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin (855).

Zur Darstellung kann man vom α-Naphtolorange (α-Naphtol-azobenzolsulfonsaures Natrium) ausgehen. 1 Thl. desselben wird mit 2·4 Thln. Zinnchlorür und 2 Thln. Salzsäure reducirt und nach dem Erkalten die auskrystallisirten Zinndoppelsalze abgesaugt. Dieselben werden durch Lösen in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Amidonaphtol aus. 2 Thle. desselben werden mit 3 Thln. Kaliumdichromat und 6 Thn. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure + 2 Vol. Wasser) oxydirt. Das abgeschiedene Chinon wird durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Chromsäure gereinigt. Ausbeute ca. 40§ der Theorie (467, 856).

Zur Darstellung aus Naphtalin wird in eine durch Eiswasser abgekühlte Lösung von 400 Grm. Chromsäure in 740 Grm. 80 proc. Essigsäure allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 100 Grm. Naphtalin in 1000 Grm. 99 proc. Essigsäure gegossen und das Gemisch dann ungefähr 3 Tage lang bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Das Chinon wird darauf mit 8·5 Liter Wasser gefällt und so fast rein erhalten. Ausbeute ca. 50§ des angewandten Naphtalins. Weitere Reinigung durch Krystallisation aus Ligroin (860).

Eigenschaften und Umwandlungen. Gelbe Blättchen oder Nadeln; Schmp. 125°; beginnt schon unter 100° zu sublimiren. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht, in Wasser und Ligroin etwas löslich, auch in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung; mit Wasserdampf flüchtig.

Mit Alkalien entsteht eine rothbraune Lösung, aus welcher Säuren eine hellrothe Substanz fällen; mit alkoholischem Ammoniak eine tiefbraune Lösung, aus der durch Wasser eine braune amorphe Substanz gefällt wird. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht 1·4-Dioxynaphtalin, Hydro-[α-]Naphtochinon, bei längerem Kochen fast ausschliesslich ein weisser, äusserst schwer löslicher Körper, sehr wahrscheinlich α-Dinaphtyldihydrochinon. Destillation desselben mit Zinkstaub liefert β-β-Dinaphtyl (Schmp. 187°) (898). — Schweflige Säure wirkt in der Kälte kaum ein; bei 140—150° entsteht nur wenig Hydronaphtochinon, sondern hauptsächlich eine schwarze, amorphe Masse (819). — Oxydation mit Salpetersäure führt zu Phtalsäure. — Erhitzen mit Benzoësäure auf 160° liefert das Benzonaphton, $C_{27}H_{12}O_3$ (?). Röthlichbraune Nadeln; Schmp. über 360° (858). — Durch kurzes Kochen mit einer Schwefelsäure von 10 Gewthln. Wasser auf 12 Gewthle. Säure oder Erwärmen einer Eisessiglösung mit Schwefelsäure entsteht ein violettes Condensationsprodukt, bei 270° noch nicht schmelzend, unlöslich. Durch Oxydation desselben entsteht wahrscheinlich das zugehörige Chinon (861). Mit Schwefelammonium entsteht ein rothes Pulver (863).

1·4-Hydronaphtochinon, $C_{10}H_6(OH)_2$, siehe bei den Dioxynaphtalinen, pag. 500.

Durch Zusammenbringen der Lösungen äquivalenter Mengen des Chinons und des Hydrochinons scheidet sich das

Naphtochinhydron, $C_{20}H_{14}O_4$, in dunkelpurpurfarbigen Nadeln ab. Dasselbe lässt sich auch durch Kochen von 1-4-Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhalten. Durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht wieder 1·4-Hydronaphtochinon, durch Oxydation 1·4-Naphtochinon (857).

1-4-Naphtochinonchlorimid, $C_{10}H_5 \langle {O \atop NCl}$ (O und NCl durch einen Strich verbunden). Durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures 1-4-Amidonaphtol (967). — Hellbraune Nadeln; Schmelzpunkt 85°. Explodirt bei 130°.

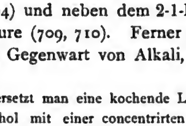
1-4-Naphtochinondimethylanilenimid, α-Naphtolblau, $C_{10}H_6 \langle {O \atop N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2}$ (O und N durch einen Strich verbunden). Entsteht bei der Oxydation von äquivalenten Mengen von Dimethyl-p-phenylendiamin und α-Naphtol (968—970), durch Einwirkung von Dibrom-α-naphtol auf eine wässrige Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von Soda (970, 971) und durch Condensation von p-Nitrosodimethylanilin mit α-Naphtol (970).

Zu seiner Darstellung reducirt man 32·5 Thle. (1 Mol.) salzsaures Nitrosodimethylanilin, in 2500 Thln. Wasser gelöst, mit Zinkstaub, setzt eine angesäuerte Lösung von 31 Thln. (1 Mol.) salzsaurem α-Naphtylamin, in 500 Thln. Wasser gelöst, hinzu und darauf eine solche von 30 Thln. Kaliumbichromat in 500 Thln. Wasser. Der ausgeschiedene blaue Niederschlag wird mit 500 Thln. Wasser, 50 Thln. Natronlauge (spec. Gew. 1·4) und 100 Thln. einer 10proc. Traubenzuckerlösung versetzt, einige Zeit auf 80° erwärmt und filtrirt. Durch Einleiten von Luft fällt das α-Naphtolblau krystallinisch aus (972).

Blauviolette, bronceglänzende, zackige Krystalle. In Wasser nicht, in Alkohol leichter als in Aether löslich. In Säuren mit gelber Farbe löslich.

Hydroxylaminderivate des 1-4-Naphtochinons.

1·4-Naphtochinonoxim (1·4-Nitrosonaphol), α-Isonitroso-α-naphton.



Entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von 1·4-Naphtochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (704) und neben dem 2·1-Derivat beim Behandeln von α-Naphtol mit salpetriger Säure (709, 710). Ferner bei Einwirkung von Wasser oder Alkohol, besonders bei Gegenwart von Alkali, auf salzsaures 1·4-Nitrosodimethyl-α-naphtylamin (1133).

Zu seiner Darstellung versetzt man eine kochende Lösung von 1 Thl. α-Naphtol und 1 Thl. Chlorzink in 6 Thln. Alkohol mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0·5 Thln. Natriumnitrit, erhält 2 bis 3 Stunden in lebhaftem Sieden und lässt dann erkalten. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des 2·1-Nitrosonaphtols ist mit feinen, gelblichen Nadeln des freien 1·4-Nitrosonaphtols durchsetzt, dessen Zinksalz beim Kochen mit Alkohol zerlegt wird. Man saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach (Filtrat *B*). Der Rückstand (*A*), welcher beide Isomere enthält, wird mit alkoholischem Kali geschüttelt und darauf filtrirt. Das Kalisalz des 2·1-Nitrosonaphtols bleibt zurück, wird mit Alkohol gewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei das 2·1-Nitrosonaphtol sich abscheidet. Die aus dem Rückstande (*A*) gewonnene alkoholische Lösung wird mit 4 bis 5 Thln. Wasser versetzt und darauf mit Salzsäure das 1·4-Nitrosonaphtol ausgeschieden. — Das Filtrat *B* enthält neben 1·4-Nitroso-

naphtol das nicht angegriffene Naphtol. Es wird mit dem 3 bis 4fachen Volumen Wasser versetzt und das abgeschiedene 1-4-Nitrosonaphtol sofort abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen. Das α-Naphtol krystallisirt erst später aus der Mutterlauge heraus. — Aus 100 Grm. α-Naphtol entstehen 50 Grm. (gelbes) 2-1- und 40 Grm. (weisses) 1-4-Nitrosonaphtol (707—708).

Weisse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—185°. In Alkohol, Aether, Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, heissem Benzol oder Toluol schwer löslich. Mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig. In einfach kohlensaurem Natron leicht löslich, durch CO_2 wieder gefällt. Concentrirte Salpetersäure liefert Dinitronaphtol; rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung 1-4-Nitronaphtol. PCl_5 giebt 1-4-Dichlornaphtalin. Salze wenig beständig. —

Methyläther, $C_{10}H_6 \begin{matrix} =O & (1) \\ =N\cdot OCH_3 & (4) \end{matrix}$. Aus dem Silbersalz durch Jodmethyl (?) (707, 711). — Schmp. 98—100°. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Vielleicht ist damit identisch ein aus 1-4-Naphtochinon und salzsaurem Methylhydroxylamin erhaltener Körper, der bei der Reduction 1-4-Amidonaphtol liefert (711).

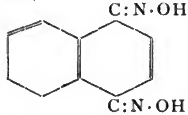
Durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf 1-4-Nitrosonaphtol entsteht Dibromnaphtochinonoxim, $C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & (1) \\ Br & (2) \\ Br & (3) \\ O & (4) \end{cases}$. Farblose Nadeln; Schmp. 174 bis 175°. Mit Alkali entsteht daraus Bromoxynaphtochinon (899).

1-4-Naphtochinonoximdisulfonsäure, Nitroso-α-naphtoldisulfonsäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2 \begin{matrix} =N\cdot OH \\ =O \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reactionsprodukt von Pyroschwefelsäure auf α-Naphtol (713).

Zu seiner Darstellung wird 1 Thl. α-Naphtol in 2 Thln. einer Mischung, welche aus 3 Thln. Schwefelsäure von 45 % Anhydrid und 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. besteht, bei einer 50° übersteigenden Temperatur gelöst. Nach dem Abkühlen wird zu diesen drei Theilen ein gleiches Gewicht 45 proc. Anhydrid gesetzt. Man giesst sodann die Mischung in die dreifache Menge Eiswasser und setzt auf 1 Mol. α-Naphtol 1 Mol. Natriumnitrit zu. Es wird dann mit Kalk neutralisirt und durch Abdampfen der filtrirten Lösung das Kalksalz der Nitrososäure erhalten.

Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht Dinitronaphtolmonosulfosäure. Die Salze färben Wolle und Seide aus saurem Bade lebhaft gelb.

1-4-Naphtochinondioxim,



Entsteht bei zweitägigem Kochen von 1-4-Naphtochinonoxim mit dem 100fachen Gewicht Wasser, der berechneten Menge Hydroxylaminsalz und soviel Alkohol, dass sich beim Erwärmen alles klar löst (973). — Feine Nadeln, Schmp. 207°. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat, $C_{10}H_6(N\cdot OC_2H_3O)_2$. — Verfilzte Nadeln; Schmp. 160°. Im Gegensatz hierzu geht das isomere 1-2-Naphtochinondioxim bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ja schon beim blossen Erhitzen seiner Lösung, in das Anhydrid $C_{10}H_6 \begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} > O$ über.

Im Kern substituirte 1-4-Naphtochinone.

Monochlornaphtochinon, $C_{10}H_5ClO_2$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dichlor-1-4-naphtochinons aus Dinitro-α-naphtol mittelst

chlorsaurem Kali und Salzsäure (864) und beim Kochen von Trichlor-α-ketonaphtalin mit wasserhaltigem Alkohol oder Essigsäure (974). — Gelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol oder verdünntem Eisessig; Schmp. 117—118°. In Aether schwer, in Benzol leicht löslich. — Mit Chlor in essigsaurer Lösung entsteht Dichlornaphtochinon, mit Alkali unter theilweiser Verharzung Chloroxynaphtochinon, mit Anilin Chloranilido-1·4-naphtochinon,

$$C_6H_4\langle{}^{CO - C \cdot NH \cdot C_6H_5}_{CO - C \cdot Cl}$$.

Aus 1-3-4-Dichlornaphtol entsteht durch Oxydation mit Chromsäure ein bei 116° schmelzendes Monochlornaphtochinon (672).

Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$· (O:Cl:Cl:O=1:2:3:4). Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalintetrachlorid (975), von Salpetersäure oder Chromsäure auf 1-2-3-4-Tetrachlornaphtalin (Schmp. 140°). Aus α-Naphtol (867) und aus Dinitro-α-naphtol durch chlorsaures Kali und Salzsäure, aus Dichlor-α-naphtol durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig (868). Ferner durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Naphtalin in Eisessiglösung (869) und durch Erhitzen von Pentachlorhydroketonaphtalin mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure (974).

Zur Darstellung trägt man ein Gemisch von Naphtalingelb (Dinitro-α-naphtol calcium) mit 3—4 Thln. chlorsaurem Kali in Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, unter gelindem Erwärmen ein, setzt noch Kaliumchlorat zu, bis das zuerst entstandene gelbrothe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hat, filtrirt und wäscht erst mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol. Darauf wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt (865). — Nebenprodukte: Ein Monochlornaphtochinon (Schmp. 109—111°) und ein Dichlornaphtochinon (Schmelzpunkt 152—153°.

Goldgelbe Nadeln oder (seltener) Blättchen. Schmp. 188—190°, sublimirt schon vorher. In Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether wenig, in heissem Alkohol reichlich löslich. Heisse Natronlauge löst es mit carmoisinrother Farbe unter Bildung von Chloroxy-1·4-naphtochinon. Salpetersäure (spec. Gew. 1·35) oxydirt zu Phtalsäure. PCl_5 verwandelt es in ein bei 168·5° schmelzendes Pentachlornaphtalin. Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor führt zu einem bei 135—140° schmelzenden Dichlordioxynaphtalin. Anilin führt es in ein bei 207—208° schmelzendes Monochlornaphtochinonanilid über. — Alle Substituenten befinden sich in demselben Kern.

Ein Dichlor-α-1·4-naphtochinon vom Schmp. 152—153° entsteht bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers als Nebenprodukt (864).

Dichlornaphtochinon, (Cl:Cl:O:O = 1:4:1′:4′). Entsteht aus 1-4-Dichlornaphtalin (Schmp. 68°) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (871). Lange, gelbe Nadeln; Schmp. 173—174°; sublimirt. Wird durch Natron in Chloroxynaphtochinon übergeführt. — Mit Anilin entsteht ein Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NH \cdot C_6H_5)O_2$, vom Schmp. 183—185°.

Dichlornaphtochinon, (Cl:Cl:O:O = 2:3′:1:4). Bildet sich durch Oxydation von 2·3′-Dichlornaphtalin (Schmp. 136°) mit Chromsäure neben Chlorphtalsäure (872). — Intensiv gelbe Nadeln; Schmp. 148—149°. In Alkali mit rother Farbe löslich unter Bildung von Oxychlornaphtochinon.

Ein Dichlornaphtochinon (1-2-1′-4′)? vom Schmp. 181° entsteht durch Oxydation von 1-2-Dichlornaphtalin mit Chromsäure (1121).

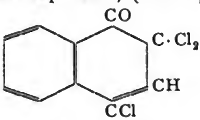
Sublimirt in langen, gelben Nadeln. In Alkohol ziemlich schwer löslich, in alkoholischer Kalilauge mit rothbrauner Farbe. Mit Hydroxylamin entsteht ein

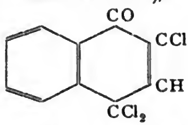
in rothbraunen Nadeln krystallisirendes Produkt, welches bei 215° zu verkohlen beginnt. Das Anilid schmilzt bei 254—255° und sublimirt in carmoisinrothen, grün schimmernden Nadeln.

Dichlortriketonaphtalinhydrat, $C_{10}H_6Cl_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-C(OH)_2 \\ | \\ CO-CCl_2 \end{matrix}\right.$.

Entsteht durch Einleiten von Chlor in der Kälte in die Lösung von Chloroxy-1-4-naphtochinon (979). — Dicke, farblose Nadeln; Schmp. 105°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird keine unterchlorige Säure frei. Mit Anilin bildet sich kein Anilinsalz des Chloroxynaphtochinons. In Alkali und kohlensaurem Alkali löst sich der Körper auf und beim Ansäuern fallen Nadeln vom Schmelzpunkt 128—129°. $\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH)\cdot COOH \\ \quad\rangle CCl_2 \\ CO \end{matrix}\right. ?\right]$, welche bei der Oxydation mit Chromsäure glänzende Blätter vom Schmp. 124—125° liefern $[C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CCl_2\ ?]$ (979).

Trichlor-α-ketonaphtalin, (Chlor-[α-]Naphtochinonchlorid),

$C_{10}H_5Cl_3O$ = 

oder 

Bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine 10proc. Lösung von α-Naphtol in Eisessig unter guter Kühlung, bis die anfangs dunkle Lösung hell geworden ist und etwas freies Chlor enthält, sowie durch gleiche Behandlung von Dichlor-α-naphtol (974). — Wasserhelle, flache, monokline Prismen, welche in Glanz und Spaltbarkeit an Marienglas erinnern; Schmp. 120—121°. In Benzol leicht, schwerer in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure wird unter Abspaltung von Salzsäure Monochlor-1-4-naphtochinon gebildet. Reduction mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür führt zu Dichlor-α-naphtol. Es reagirt einerseits als Derivat des 1-4-, andererseits als Abkömmling des 1-2-Naphtochinons.

Trichlornaphtochinon, $C_{10}H_3Cl_3O_2$. Entsteht aus Dichlornaphtochinon durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder Erhitzen mit Königswasser im geschlossenen Rohr (873, 874). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 250°. Aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung setzen sich farblose Blättchen vom Schmp. 95° ab, die aber durch längeres Erhitzen auf 110—120° und darauf folgende Sublimation wieder die bei 250° schmelzenden Nadeln liefern.

Tetrachlor-α-ketonaphtalin, (Dichlor-[α-]naphtochinonchlorid),

$$C_{10}H_4Cl_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CCl_2 \\ | \\ CCl=CCl_2 \end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CCl \\ \| \\ CCl_2-CCl \end{matrix}\right..$$

Entsteht in zwei verschiedenen Modifikationen beim Einleiten von Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch von Trichlor-α-naphtol mit 10 Theilen Eisessig (974.)

[α-] Modifikation, krystallisirt zum grösseren Theile beim Stehen aus dem Reactionsgemisch aus. — Gelbliche Krystalle, den Kalkspathrhomboëdern ähnlich; Schmp. 104—105°.

Der durch Verdunsten der Mutterlauge erhaltene Rückstand wird aus Aether umkrystallisirt und die beiden Modifikationen durch Auslesen getrennt.

[β-]Modifikation. Entsteht auch aus Pentachlorketonaphtalin durch Salzsäure Abspaltung mittelst alkoholischem Kali und aus der α-Form durch Kochen mit Alkohol neben Dichlor-1-4-naphtochinon. Letztere Umwandlung ist nicht vollständig. — Glänzende, rhombische Krystalle, die am Licht rasch amethystfarbig werden.

Im allgemeinen Verhalten gleichen beide Modifikationen einander. Mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure gekocht liefern sie glatt Dichlor-1-4-naphtochinon, mit verdünntem alkoholischem Kali Chloroxynaphtochinon, mit concentrirtem Kali und einigen Tropfen Alkohol Dichlorindenoxycarbonsäure, $C_{10}H_8Cl_2O_3$. Bei Behandlung seiner warmen Lösung in absolutem Alkohol mit concentrirter Kalilauge entsteht wahrscheinlich der Aethyläther eines Chloroxynaphtochinons (Orangerothe Nadeln; Schmp. 148—149°). — Zinnchlorür oder schwefligsaures Salz reduciren zu Trichlor-α-naphtol. Auch Phenylhydrazin wirkt in gleicher Weise. Mit Anilin entsteht Chloranilidonaphtochinonanilid,

$$C_{10}H_4\begin{cases} O & (1) \\ NH\cdot C_6H_5 & (2) \\ Cl & (3) \\ N\cdot C_6H_5 & (4) \end{cases}$$

Tetrachlornaphtochinon, $C_{10}H_2Cl_4O$. Aus Pentachlornaphtalin durch 10stündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 110—120° (874). — Glänzende gelbe Nadeln; Schmp. 160°; sublimirbar. In Alkali mit dunkelrother Farbe löslich. PCl_5 führt in Heptachlornaphtalin über.

Dichlornaphtochinonchlorid, Dichlor-[α-]naphtochlorochinon (?) $C_{10}H_4Cl_4O_2$. Ensteht bei 10 stündigem Erhitzen von 10 Thln. Dichlor-1-4-naphtochinon mit 10 Thln. Braunstein und 40 Thln. Salzäure (spec. Gewicht 1,2) in geschlossenen Röhren auf 230° (897). — Farblose, prismatische Krystalle; Schmp. 117°. Besitzt nicht mehr die Eigenschaften eines 1-4-Naphtochinonderivates; es wird erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge gelöst. Es zeigt auch nicht die Eigenschaften der Halogenadditionsprodukte des Naphtalins, da es unzersetzt sublimirt. Durch Reduktion werden die beiden Chloratome sehr leicht wieder entzogen, z. B. durch Zinnchlorür, welches dann schliesslich bei noch weiterer Einwirkung in Dichlor-1-4-naphtohydrochinon überführt. Deshalb glaubt Claus, dass hier die Cl Atome an die Chinonsauerstoffatome angelagert sind (897). — Zincke hält die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO - CCl_2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CO - CCl_2 \end{matrix}$$

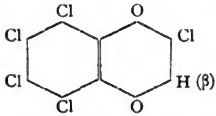
für wahrscheinlicher (893).

Pentachlorketohydronaphtalin, $C_{10}H_5Cl_5O = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO - CCl_2 \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown CCl_2 - CHCl \end{matrix}$.

Entsteht durch Sättigen einer 10procentigen Lösung von α-Naphtol in Eisessig mit Chlor unter Abkühlen. Das nach einigem Stehen ausgeschiedene, sowie das aus der rückständigen Lösung durch Wasser ausgefällte Produkt wird aus Benzol umkrystallisirt (974). — Monokline Tafeln, die sich am Lichte nicht färben; Schmp. 156—157°. In Aether kaum, in Alkohol schwierig, leichter in heissem Eisessig, leicht in heissem Benzol löslich. Bei 200—220° beginnt Salzsäure zu entweichen ohne glatte Zersetzung. — Zinnchlorür reducirt zu Trichlorketonaphtalin, welches durch weitere Reduktion sehr leicht in 1-3-4-Dichlornaphtol

übergeht. — Schwefligsaures Alkali reducirt in essigsaurer Lösung zu 1·2·3·4 Trichlornaphtol. Phenylhydrazin wirkt analog, jedoch unter Bildung von Nebenprodukten. Jodkalium liefert in alkoholischer Lösung zunächst Tetrachlorketonaphtalin, dann ebenfalls 1·2·3·4-Trichlornaphtol. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Tetrachlorketonaphtalin und Dichlor-1·4-naphtochinon; beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—130° entsteht letzteres allein. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol und Natronlauge im Ueberschuss entsteht Chloroxynaphtochinon; in absolut alkoholischer Lösung mit concentrirtem Kali bildet sich die bereits beim Tetrachlorketonaphtalin erwähnte Verbindung von Schmp. 148—149°. Bei Anwendung von concentrirter Kalilauge und wenig Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure. Mit Anilin bildet sich Chloranilidonaphtochinonanilid.

β-Pentachlornaphtochinon,

$C_{10}HCl_5O_2$ = 

Entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1·5) auf β-Heptachlornaphtalin (976). — Goldgelbe, glänzende Blättchen; Schmp. 217°. Sublimirt in langen Nadeln. In alkoholischem Kali mit intensiv dunkelrother Farbe löslich unter Bildung von Tetrachloroxynaphtochinon (Tetrachlornaphtalinsäure). Chromsäure oxydirt zu Tetrachlorphtalsäure. 6 stündiges Erzitzen mit PCl_5 auf 250° liefert Perchlornaphtalin. Mit Anilin entsteht Tetrachlornaphtochinonanilid (Schmp. 240°).

Hexachlorketohydronaphtalin, $C_{10}H_4Cl_6O = C_6H_4\begin{cases} CO - CCl_2 \\ \quad\;\;\, | \\ CCl_2 - CCl_2 \end{cases}$.

Bildet sich aus den beiden Tetrachlorketonaphtalinen durch Erhitzen von 1 Thl. derselben mit 1 Thl. Braunstein und 5 Thln. concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° (974). — Lange, gestreifte Nadeln oder dicke, monokline Krystalle (aus Eisessig); Schmp. 130°. In Aether schwer, in Benzol und heissem Alkohol leicht löslich. — Ziemlich beständig, reagirt nicht mit Anilin; macht aus Jodkalium nur langsam Jod frei. Reduktion führt zu Trichlor-α-naphtol. Alkoholisches Kali bildet eine Säure $C_6H_4\begin{cases} COOH \\ CO - CCl = CCl_2 \end{cases}$, Schmp. 127—128°, welche auch aus dem Tetrachlordiketon $C_6H_4\begin{cases} CO - CCl_2 \\ \quad\;\; | \\ CO - CCl_2 \end{cases}$, in analoger Weise darstellbar ist (895).

Perchlornaphtochinon, $C_{10}Cl_6O_2$. Entsteht bei fortgesetztem Kochen von Hexachlornaphtalin mit Salpetersäure (977). — Gelbe Blättchen, fast unzersetzt flüchtig. — Durch Alkali entsteht Pentachloroxynaphtochinon.

Dibrom-1·4-naphtochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$. Entsteht durch Erhitzen von 7 Thln. Brom mit 1 Thl. α-Naphtol oder Dinitro-α-naphtol bei Gegenwart von 2 Thln. Jod und viel Wasser. — Feine, gelbe Nadeln; Schmp. 151·5°. Natronlauge oder kohlensaures Natron führen beim Erwärmen in Bromoxynaphtochinon über. Aus letzterem entsteht bei der Oxydation Phtalsäure (876).

Durch Einwirkung von 2·5 Thl. Brom auf 1 Thl. in 16 Thln. Essigsäure (99 proc.) gelösten 1·4-Naphtochinons in Gegenwart von $\frac{1}{3}$ Thl. Jod entsteht ein

Dibromnaphtochinon. Feine, gelbe Nadeln; Schmp. 218° (860). Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Anilin entsteht das Dibromnaphtochinon-

anilid, $C_{10}H_3Br_2O_2(NH\cdot C_6H_5)$. (Rothe Blättchen; Schmp. 194°.) Dieses Dibromnaphtochinon sollte daher mit dem vorhergehenden identisch sein und wie dieses alle Substituenten in demselben Kern enthalten (O:Cl:Cl:O = 1:2:3:4).

Dibromnaphtochinon, (Br:Br:O:O = 1:4:1':4') Bildet sich durch Oxydation von 1·4-Dibromnaphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung neben Dibromphtalid (877). — Gelbe Nadeln; Schmp. 171—173°. Mit Wasserdampf flüchtig, nicht unzersetzt sublimirbar. Durch Oxydation wurde weder Phtalsäure noch Dibromphtalsäure erhalten.

Dibromtriketonaphtalinhydrat, $C_{10}H_6Br_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C(OH)_2\\ \quad\quad\;\, |\\ CO-CBr_2\end{array}\right.$.
Bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Bromamidonaphtochinon oder Bromoxynaphtochinon in 50 procentiger Essigsäure (979). — Mattweisse Nadeln; Schmp. 114—115°. In Alkohol, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroin weniger leicht löslich. In Alkali mit gelblicher Farbe löslich. Beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Benzol, Toluol, verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig entsteht sehr leicht Bromoxynaphtochinon, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C(OH)\\ \quad\quad\;\, \|\\ CO-CBr\end{array}\right.$. Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein Gemenge von Bromoxynaphtochinon (Schmp. 196·5°) und Dibromdiketohydrinden, $C_9H_4Br_2O_2$ (Schmp. 176°). Gasförmige Salzsäure erzeugt in alkoholischer Lösung Chloroxy-1-4-naphtochinon.

Bei Einwirkung von Brom auf wässriges salzsaures Amidonaphtochinonimid entsteht neben Dibromdiketohydrinden eine

Verbindung $C_{10}H_6Br_2NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-CBr_2\\ C(NH)-CO_2H\end{array}\right.$ (980). Dieselbe bildet sich ferner bei Einwirkung von Brom auf Bromamido-1-4-naphtochinonimid sowie auf Bromoxy-1-4-naphtochinonimid (979). — Krystalle; Schmp. 213°. Alkali zerlegt schon in der Kälte in Phtalimid und Bromoform. Es zerfällt beim Erhitzen, besonders mit concentrirter Schwefelsäure, auf 140° in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen

Körper $C_9H_5Br_2NO, = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C(NH)\end{array}\right\rangle CBr_2$ (980). Gelbe Nadeln; Schmp. 237°.

Tetrabrom-1-4-naphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$. Beim Kochen von Pentabrom-α-naphtol mit verdünnter Salpetersäure (680). — Goldgelbe Blättchen; Schmp. 265°.

Ein isomeres Tetrabromnaphtochinon, $Br_4:O_2 = 2, 3, 1', 4' : 1, 4$ entsteht aus Tetrabromnaphtalin (Schmp. 175°) durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung (978). Orangegelbe, prismatische Nadeln; Schmp. 221—225°.

Chlorbromtriketonaphtalinhydrat, $C_{10}H_6ClBrO_4$. Aus Chloroxy-1-4-naphtochinon und Brom (979). — Gleicht dem Chlorderivat, ist aber nicht so beständig. Nadeln; Schmp. 104—105° Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich unterbromige Säure ab; mit Anilin entsteht das Derivat des Chloroxynaphtochinons. Kochen mit Wasser liefert ein Gemenge von Chloroxynaphtochinon und des Chlorobromids $C_9H_4BrClO_2$ (Schmp. 147°). In Alkali löslich.

Ein Körper $C_{10}H_6ClBrO_4$ entsteht bei Einwirkung von Brom auf Chloroxynaphtochinon oder von Chlor auf Bromoxynaphtochinon in Essigsäurelösung (979).— Nadeln; Schmp. 104 bis 105°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich unterbromige Säure ab. Mit Anilin entsteht das Anilid des Chloroxynaphtochinons, beim Kochen mit Wasser eine Gemenge von Chloroxynaphtochinon und dem Chlorobromid $C_9H_4BrClO_2$ (Schmp. 147°).

2·3·1·4·2'-Dichlornaphtochinonsulfonsäure, $C_{10}H_3Cl_2\cdot O_2\cdot SO_3H$. Entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Naphtolgelb (Dinitro-α-naphtolsulfonsaures Salz) (888). — Hellgelbe, glänzende Blättchen; Schmp. 229°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Chloroform. Schmelzendes Kali liefert α-Oxyphtalsäure.

$Na \cdot C_{10}H_3Cl_2SO_3$. — Gelbe Blättchen. — Ba. A^*_2, Pb. A^*_2 und Ag A^*. Hellgelbe Krystallpulver.

Beim Versetzen des Na-Salzes in der Kälte mit Natronlauge wird ein Atom Chlor gegen die Hydroxylgruppe umgetauscht. Durch Einwirkung von Anilin auf das Na-Salz entsteht Chloranilidonaphtochinonsulfonsäure. $C_{16}H_1$ $ClNSO_5$. Zink und Salzsäure reduciren zu einer unbeständigen Hydrochinonverbindung, Mit alkalischer Phenollösung entsteht Phenoxychlornaphtochinonsulfonsäure.

Beim Auflösen des bei 188—190° schmelzenden Dichlornaphtochinons in der warmen Lösung von neutralem oder saurem Kaliumsulfit entsteht das

Kaliumsalz $C_{10}H_4(OH)(OSO_3K)(SO_3K)_2 + 2H_2O$. Grosse, farblose Oktaëder. — Das entsprechende Natriumsalz $C_{10}H_5S_3O_{11}Na_3 + 3H_2O$ bildet Tafeln. Mit Kalilauge entsteht daraus Oxynaphtochinonsulfonsaures Kalium (865).

Amidonaphtochinon, $C_{10}H_5 \cdot NH_2 \cdot O_2$(?). Entsteht, indem man das aus Diimidonaphtol durch Acetylirung und darauf folgende Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhaltene Acetamidonaphtochinon (Schmp. 198°) (737) mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Produkt mit Wasser verdünnt (832). — Braune, glänzende Blättchen; Schmp. 200°. In Aether löslich. — Sulfat. Röthliche Nadeln.

Acetamidonaphtochinon, $C_{12}H_9NO_3$. Entsteht durch Lösen von Acetamidonaphtochinonacetimid in rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) und Fällen mit Wasser, sowie durch Lösen von Triacetyldiamido-α-Naphtol in Kali, Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid (737). — Goldgelbe, glänzende Blättchen; Schmp. 198°.

Acetamidonaphtochinonacetimid, $C_{10}H_5\begin{cases} O \\ N \cdot C_2H_3O \\ NH \cdot C_2H_3O \end{cases}$. Entsteht bei der Acetylirung des salzsauren Diimidonaphtols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (737). — Dunkelgelbe Prismen; Schmp. 178°.

Bromacetamidonaphtochinon, $C_6H_4 . C_4\begin{cases} O \\ O \\ Br \\ NH \cdot C_2H_3O \end{cases}$. Durch Bromirung in Eisessig. — Goldgelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 205° (737).

Aus demselben Diimidonaphtol, aus dem das Amidonaphtochinon gebildet wird, entsteht durch Kochen mit Wasser (805—808) das dem Amidonaphtochinon isomere

Oxynaphtochinonimid, Oximidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(O) \cdot (NH)$(?). — Gelblichrothe Nadeln; Schmp. 195°. In kochendem Wasser wenig, in kaltem fast nicht, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Säuren und Alkalien führen in Oxynaphtochinon über. Mit Anilin entsteht Naphtochinondianilid. Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Amidooxynaphtol, aus dessen ammoniakalischer Lösung sich an der Luft Oximidonaphtol wieder abscheidet (806).

Na Salz. Gelbe Nadeln. — Ag Salz. Dunkelrother, voluminöser Niederschlag (809).

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig entsteht sowohl aus Amidonaphtochinon, wie aus Oxynaphtochinonimid dasselbe Triacetylamidonaphtohydrochinon, $C_{10}H_5(OC_2H_3O)_2(NH \cdot C_2H_3O)$ (832). Aus letzterem werden durch kalte concentrirte Schwefelsäure zwei Acetylgruppen abgespalten und man erhält so wieder Acetamidonaphtochinon, so dass man auf diesem Wege von Oximidonaphtol in Amidonaphtochinon übergehen kann.

Amidonaphtochinonimid, Diimidonaphtol, $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO — C \cdot NH_2 \\ \qquad\qquad \| \\ \diagdown C(NH) - CH \end{matrix}$.

Entsteht aus Diamidonaphtol durch Oxydation mit Eisenchlorid (805—808).

Zu seiner Darstellung reducirt man Dinitro-α-naphtol mit Zinn und Salzsäure, entzinnt die verdünnte Lösung durch Einlegen von Zinkblechstreifen und versetzt die vom Zink abge-

gossene Lösung mit Eisenchlorid so lange als noch Fällung des rothen salzsauren Salzes erfolgt. Letzteres wird nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure durch Ammoniak zerlegt (806).

Gelbe, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser fast nicht, leicht in Alkohol löslich. — Erhitzen mit Wasser giebt Oximidonaphtol; mit Alkali oder mit verdünnter Salzsäure bei 120° entsteht Oxynaphtochinon. Reduction führt zu Diamido-α-naphtol. Mit Anilin entsteht aus dem Chlorhydrat das Naphtochinondianilid. Einwirkung von Brom auf das Chlorhydrat s. weiter unten.

$C_{10}H_8N_2O \cdot HCl$. Monokline Säulen oder Tafeln, im durchfallenden Lichte dunkelroth, im reflectirten metallisch grün glänzend. — $(C_{10}H_8N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rothe, seideglänzende Nadeln. — $C_{10}H_8N_2O \cdot H_2SO_4$. Rothe, metallisch glänzende Prismen (806, 810). $C_{10}H_8N_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln.

Diacetylderivat, $C_{10}H_6N_2O(C_2H_3)_2$; s. oben Acetamidonaphtochinonacetimid.

Diimidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_6N_2SO_4$. Durch Oxydation von Diamidonaphtolsulfosäure (735). — Kupferrothe, mikroskopische Nädelchen.

Bromamido-1-4-naphtochinon, $C_{10}H_4\overset{2}{Br} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot \overset{1,4}{O_2}$. Entsteht beim Kochen von Bromamido-1-4-naphtochinonimid mit viel Wasser unter mehrmaligem Zusatz von Schwefelsäure (914). — Seideglänzende, orangefarbene Nadeln; Schmp. 205°; sublimirbar. Kochen mit verdünntem Alkali liefert Bromoxynaphtochinon unter Entwicklung von Ammoniak. Mit Säuren und Alkalien keine Verbindungen.

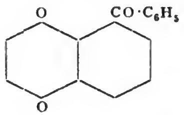
Acetylverbindung. Schwefelgelbe Blättchen; Schmp. 136—137°.

Bromamido-1-4-naphtochinonimid, $C_{10}H_4\overset{2}{Br}\overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{1}{O} \cdot \overset{4}{N}H$. Bildet sich durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf Diamido-α-naphtol und darauf folgendes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak (914). — Orangegelbe, oft etwas bräunliche Nadeln; Schmp. 200·5°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak und Bromamidonaphtochinon. Durch Reduction entsteht wahrscheinlich Bromdiamidonaphtol, welches sich leicht wieder oxydirt. Einsäurige Base, welche gut charakterisirte Salze von rother Farbe liefert.

Die halogenwasserstoffsauren Salze krystallisiren mit 2 Mol. Krystallwasser in rothen Nadeln. — Platinsalz. Braune Nadeln. — Chromat. Carmoisinrothe Nadeln.

1-Benzoyl-1'-4'-naphtochinon,

$C_{17}H_{10}O_3$ =



Bildet sich durch Einwirkung von Chromsäure auf Phenyl-α-naphtylketon in Eisessiglösung (1118). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin oder heissem Alkohol); Schmp. 152°. In kaltem Alkohol und Benzin schwer, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Concentrirte Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorür reduciren zu Benzoylnaphtohydrochinon. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäuse oder Kaliumpermanganat entsteht eine bei 127 bis 128° schmelzende Säure.

2-Benzoyl-1'-4'-naphtochinon, (β) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \lt \begin{matrix} CO - CH \\ \| \\ CO - CH \end{matrix}$ (?). Entsteht durch Oxydation von β-Naphtylphenylketon mit Chromsäure in Eisessiglösung (1118). — Harte, gelbe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 130—132°. In heissem Benzol und heisser Essigsäure leicht löslich. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert eine bei 164—165° schmelzende Säure, deren Anhydrid bei 150—151° schmilzt.

1-2-Naphtochinon.

Entsteht durch Oxydation von 1-2-Amidonaphtol (889, 856) und wahrscheinlich auch durch Oxydation von Acetyl-α-naphtol mit Chromsäure (890).

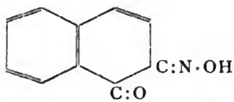
Zur Darstellung geht man am bequemsten von β-Naphtolorange (β-naphtol-azobenzolsulfosaures Natrium) aus. Dasselbe wird mit 3 Thln. Zinnchlorür und 6 Thln. Salzsäure bis zur fast völligen Entfärbung erwärmt und die beim Erkalten sich ausscheidenden Zinndoppelsalze abgesaugt. Man löst dann wieder in Wasser, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff in der Wärme und filtrirt heiss. Von dem beim Erkalten sich ausscheidenden, ziemlich reinen salzsauren Amidonaphtol werden 1·1 Thle. in 70 Thln. Wasser unter Zusatz von 3 Thln. gesättigter schwefliger Säure und 3 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. concentrirter Säure auf 2 Vol. Wasser) gelöst und die kalte, filtrirte Lösung in eine Lösung von 1½ Thln. Kaliumbichromat in 15 Thln. Wasser eingegossen. Das abgeschiedene Chinon wird sofort filtrirt, gut gewaschen und auf Porcellan getrocknet. Ausbeute ca. 25 % vom Ausgangsmaterial (Theorie: ca. 42 %) (889, 856, 1138).

Schön goldgelbe Nadeln, aus Benzol Blättchen; wird zwischen 110—115° weich unter gleichzeitiger Vorkohlung. In verdünnten Alkalien mit gelber Farbe löslich; diese Lösungen werden beim Schütteln mit Luft dunkel gefärbt. Schwefelsäure führt in Dinaphtyldichinhydron über (s. unten) Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht 1-2-Naphtochinonoxim (1-2-Nitrosonaphtol). Salpetersäure bildet bei kurzer Einwirkung Nitro-1-2-Naphtochinon, bei längerer Einwirkung Phtalsäure. — Salzsäure und Zinnchlorür reduciren zu β-Dinaphtyldihydrochinon, schweflige Säure zu [β-] Naphtohydrochinon, 1-2-Dioxynaphtalin. — Mit Toluylendiamin entsteht Naphtylentoluchinoxalin, $C_{17}H_{12}N_2$ (1049).

Da auch andere Azofarbstoffe des β-Naphtols, in derselben Weise wie das β-Naphtolorange behandelt, Amido-β-naphtol und daraus das leicht erkennbare 1-2-Naphtochinon liefern, so kann man wohl diese Reaction zur Erkennung der β-Naphtol enthaltenden Azofarbstoffe benutzen (856).

Hydroxylaminderivate des 1-2-Naphtochinons.

1-2-Naphtochinonoxim, (2-1-Nitrosonaphtol), β-Isonitroso-α-Naphton,

$C_{10}H_7 \cdot NO_2 =$ 

Entsteht beim Kochen von 1-2-Naphtochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (706), sowie neben dem 1-4-Derivat bei Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol (709, 710). Darstellung s. oben bei 1-4-Naphtochinonoxim.

Gelbe Nadeln; Schmp. 152°. In Alkohol, Eisessig, Aceton leicht, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroin, heissem Wasser schwerer, in kaltem Wasser fast nicht löslich. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe löslich. Salpetersäure liefert Dinitronaphtol, dann Phtalsäure. Rothes Blutlaugensalz oxydirt in alkalischer Lösung zu 2-1-Nitronaphtol. Mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung erhitzt entsteht 1·2-Diisonitrosonaphtalindihydrür, 1-2-Naphtochinondioxim, $C_{10}H_8N_2O_2$ (704), beim Erhitzen auf 130° das Anhydrid des 1-2-Napthochinondioxims, $C_{10}H_6N_2O$ (706). Kochen mit concentrirter Salzsäure spaltet Hydroxylamin ab (706). Mit essigsaurem Anilin (resp. Toluidin) entsteht Diphenyl- (resp. Ditolyl-) diimidonaphtol.

$K\cdot C_{10}H_6NO_2$. Grüne, metallglänzende Blättchen. Ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohl löslich. — $Na\cdot A^*$ (bei 110°). Rothbraune Prismen. — NH_4A. Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — $Ag\cdot A^*$. Braunrother Niederschlag. — $Ba\cdot A^*_2 + 2H_2O$. Broncefarbene Blättchen. — $Pb\cdot A^*_2$. Dunkelbraune Schuppen.

Methyläther des 2-1-Nitrosonaphtols, $C_{10}H_6\begin{matrix}\lessgtr O \\ \lessgtr N\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$. Aus dem Silbersalze und Jodmethyl (709), sowie aus 1-2-Naphtochinon durch salzsaures Methylhydroxylamin (711). — Gelbgrüne Nadeln; Schmp. 95°. In Alkohol leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe (707). Reduction führt zu 2-1-Amidonaphtol (711).

Aethyläther, $C_{10}H_6\begin{matrix}\lessgtr O \\ \lessgtr N\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$. Grüngelbe, platte Nadeln; Schmp. 101° (709). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin und Alkohol entsteht das Anhydrid des 1-2-Naphtochinondioxims (712).

Benzoyläther, $C_{10}H_6\begin{matrix}\lessgtr O \\ \lessgtr N\cdot O\cdot C_7H_5O\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$. Aus dem Na-Salze und Benzoylchlorid. — Gelbe Krystalle; Schmp. 162° (710).

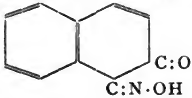
Durch Einwirkung von Brom auf 2-1-Nitrosonaphtol entsteht daraus

Bibromid, $C_{10}H_4\begin{cases}O & (1)\\ NOH & (2)\\ HBr & (3)\\ HBr & (4)\end{cases}$ (709, 899). Blättchen; Schmp. 154—155°.

Durch Bromwasserstoffabspaltung entsteht daraus

Bromnaphtochinonoxim, $C_{10}H_4\begin{cases}O & (1)\\ NOH & (2)\\ Br & (3)\\ H & (4)\end{cases}$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 175°. In Alkali mit orange Färbung löslich (899).

2-1-Naphtochinonoxim, (1-2-Nitrosonaphtol), α-Nitroso-β-Naphton



Zu seiner Darstellung setzt man zu einer kochenden Lösung von 20 Thln. β-Naphtol und 15 Thln. Chlorzink in 120 Thln. Alkohol eine concentrirte wässrige Lösung von 10 Thln. Natriumnitrit. Das nach kurzem Kochen ausgeschiedene, rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Anrühren mit ca. 200 Thln. Wasser kurze Zeit mit einer Lösung von 20 Thln. Natron digerirt, bis der ganze Niederschlag sich in das grüne Natriumsalz verwandelt hat und das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten und Abfiltriren wäscht man das Natriumsalz mit etwas Wasser und zerlegt es in der Kälte mit verdünnter Salzsäure. Das so erhaltene Produkt wird durch Lösen in kohlensaurem Natron und Ausfällen mit Schwefelsäure weiter gereinigt. Ausbeute 110—115 § des angewandten β-Naphtols (708). Andere Darstellungsweisen s. (709, 791—793).

Dünne Blättchen oder kurze, dicke, orangebraune Prismen; Schmp. 109·5°. Sehr wenig in heissem Wasser, fast nicht in kaltem löslich; schwer in Ligroin, sehr leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol löslich. Der reine Körper ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, im unreinen Zustande verharzt er dabei grösstentheils. Mit Ammoniak entsteht 1-2-Naphtalinoximimid (s. d.). Verdünnte Salpetersäure liefert Nitronaphtol; Schwefelammonium führt in Amidonaphtol über. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht dasselbe 1-2-Naphtochinondioxim wie aus β-Nitroso-α-naphtol. In alkalischer Lösung bildet sich durch Hydroxylamin das Anhydrid des 1-2-Naphtochinondioxims. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet Hydroxylamin ab.

Salze (707, 794, 795). Kalisalz. Prachtvoll grüne, metallglänzende Blättchen. — Natronsalz. Grün, unlöslich in Alkohol und verdünnter Natronlauge. — $Ag\cdot C_{10}H_6NO_2$.

Durch Fällung in wässriger Lösung. Rothbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Durch Fällen des Nitrosonaphtols mit $AgNO_3$ in alkoholischer Lösung entsteht das Salz $Ag \cdot C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2$. In ammoniakalisch alkoholischer Lösung entsteht $Ag \cdot C_{10}H_6NO_2 + NH_4 \cdot C_{10}H_6NO_2$. Feine, grüne Nädelchen, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Ba-Salz. Grüner Niederschlag. — CuA^*_2. Kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag. In Wasser, Alkohol und 50proc. Essigsäure unlöslich. (Trennung des Cu von Cd, Hg, Pb, Mn, Zn, Mg u. s. w., welche keine Niederschläge erzeugen). Leicht löslich in Chloroform und Anilin (795). — $Fe \cdot A^*_3$. Schwarzer Niederschlag. In Wasser und Essigsäure von 50 § unlöslich. Trennung des Eisenoxyds von Al, Cr, Mn, Ni, Zn u. s. w.) (794, 795). — $Co \cdot A^*_2$. Braunrother Niederschlag aus neutraler Lösung. In alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht ein purpurrother Niederschlag der Formel CoA^*_3, der sich in kochender 50proc. Essigsäure spurenweise löst. — NiA^*_2. Braungelber Niederschlag, der durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt wird. (Trennung des Ni von Co bei Abwesenheit von Fe und Cr) (794).

Methyläther, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \nearrow N \cdot O \cdot CH_3 & (1) \\ \searrow O & (2) \end{matrix}$. Aus dem Ag-Salze durch Jodmethyl bei Gegenwart von Aether (707). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin); Schmp. 75°.

Aethyläther, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \nearrow N \cdot O \cdot C_2H_5 & (1) \\ \searrow O & (2) \end{matrix}$. Seideglänzende Nadeln. Schmp. 50—60° (712). Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung umgewandelt, welche beim Erhitzen verpufft ohne zu schmelzen.

Durch Einwirkung von Brom auf 2-1-Naphtochinonoxim in Chloroformlösung (899) entsteht zunächst ein Additionsprodukt $C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & (1) \\ O & (2) \\ HBr & (3) \\ HBr & (4) \end{cases}$ (Nädelchen; Schmp. 130—131°), welches beim Erhitzen in Eisessig oder Alkohol Bromwasserstoff abgiebt und in Bromnaphtochinonoxim, $C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & (1) \\ O & (2) \\ Br & (3) \\ H & (4) \end{cases}$ übergeht. Letzteres entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf 1-2-Nitrosonaphtol in Eisessiglösung. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 172½°. In Alkali schwer mit braungrüner Farbe löslich.

1-2-3'-(?)-Nitrosonaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_5(NOH)(O)SO_3H$. Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Schäffer'sche Naphtolsulfonsäure (776). — Orangefarbene Krystallkörner, sehr leicht in Wasser löslich; zersetzt sich schon bei mässig erhöhter Temperatur. Reduction führt zu Amidonaphtolsulfonsäure. Mit Phenolen und secundären Aminen entstehen blaue und rothe Farbstoffe. Oxydation mit Salpetersäure oder $KMnO_4$ giebt keine Phtalsäure.

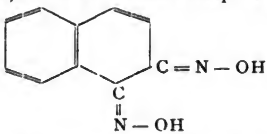
$Ag \cdot NH_4 \cdot C_{10}H_5NSO_5 + (NH_4)_2 \cdot C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Dunkelolivgrüne, mikroskopische Nadeln, von kochendem Wasser zersetzt. — $Mg \cdot C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dunkelorangefarbene Nadeln. — $Ba \cdot C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ Grüne, mikroskopische Nadeln. Daraus durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure das Salz $Ba(C_{10}H_6NSO_5)_2 + H_2O$. Lange, orangefarbene Nadeln. — $Zn \cdot C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Orangefarbene Schuppen mit grünem Reflex. — $Pb \cdot C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Ockerfarbige Nadeln.

1-2-Naphtalinoximimid, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \nearrow NOH & (1) \\ \searrow NH & (2) \end{matrix}$. Entsteht aus Nitroso-β-naphtol durch Erhitzen mit 10proc. Ammoniak 20—30 Minuten lang auf 100° (515, 707, 712). — Dunkelgrüne Nadeln; Schmp. 150—152°. Sehr reactionsfähig, von gleichzeitig basischem (mehr ausgesprochen) und saurem Charakter. Die Verbindungen mit starken Alkalien werden durch Wasser zerlegt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln (ausgenommen Ligroin) beim Erwärmen leicht löslich. Mit Benzol bildet es eine molekulare Verbindung, die an der Luft rasch verwittert.

Salzsaures Hydroxylamin führt die Imid- in die Oximgruppe über unter Bildung von 1·2-Naphtochinondioxim. Mit salpetrigsaurem Kali entsteht das Kalisalz der Nitrososäure, $C_{10}H_6<^{NOK\ (1)}_{N(NO)\ (2)}$. Gelbe Krystalle. — Ag Salz, blassgelbe Nadeln. — Die freie Nitrososäure bildet feine Nadeln; Schmp. 244°. Oxydation des Oximimids mit unterbromigsaurem Alkali oder Ferrocyankalium führt zum Anhydrid des 1-2-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6N_2O$, Reduction zu einer Base vom Schmp. 92—95°, welche möglicherweise ein Naphtylendiimid ist (712).

$C_{10}H_8N_2O\cdot HCl$. Gelbe Blättchen. — $(C_{10}H_8N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$. Rothe, kreuzförmig verwachsene Prismen (aus Alkohol durch Aether abgeschieden). — $C_{10}H_8N_2O\cdot HNO_3$. Grosse Tafeln. — $C_{10}H_7N_2O\cdot K$. Rothes, krystallinisches Pulver, sehr zersetzlich (712).

1·2-Naphtochinondioxim, 1·2-Diisonitrosonaphtalindihydrür,

$C_{10}H_8N_2O_2 =$ 

Entsteht sowohl aus 1-2-Nitroso-naphtol als aus 2-1-Nitrosonaphtol durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (704). Daneben bildet sich in geringer Menge das weiter unten beschriebene Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$. Ferner entsteht das Dioxim durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf 1-2-Naphtalinoximimid (986).

Gelbe Nädelchen; Schmp. 149°, schon bei 140° starke Bräunung. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe; Wasser fällt es daraus unverändert aus. Oxydation führt zu Dinitrosonaphtalin (s. d.), Reduction zu 1-2-Naphtylendiamin (705). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter gelindem Erwärmen entsteht das Additionsprodukt, $C_{10}H_6<^{NOH\cdot H}_{NOH\cdot H}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$. (Gelbliche Nadeln; Schmp. 138°) (1159).

Durch Fällung mittelst alkoholischer Silbernitratlösung entsteht das Silbersalz, $C_{10}H_7N_2O_2Ag$. Dunkelrothes Pulver. Dieses Salz liefert mit Jodmethyl den β-Methyläther des 1-2-Naphtochinons. Daraus folgt, dass nur die Isonitrosogruppe in der β-Stellung im Stande ist, ihren Wasserstoff durch Metalle vertreten zu lassen.

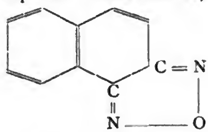
α-Methyläther des 1-2-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6<^{N\cdot OH\ (\beta)}_{N\cdot OCH_3\ (\alpha)}$. Aus α-Nitroso-β-naphtolmethyläther durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin (705). — Hellgelbe Krystallnadeln; Schmp. 158—159°. In Wasser unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe löslich.

α-Aethyläther des 1-2-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6<^{N\cdot OH\ (\beta)}_{NO\cdot C_2H_5\ (\alpha)}$. Aus α-Nitroso-β-naphtoläthyläther und salzsaurem Hydroxylamin (712). — Derbe, grüngelbe Nadeln; Schmp. 153°. Mit Kobaltchlorür liefert die essigsaure Lösung einen rothen Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst.

β-Methyläther des 1-2-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6<^{N\cdot OH\ (\alpha)}_{N\cdot O\cdot CH_3\ (\beta)}$. Aus β-Nitroso-α-naphtoläthyläther und freiem Hydroxylamin, sowie durch Ein-

wirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des 1-2-Naphtochinondioxims (705). — Hellgelbes Oel, bräunt sich an der Luft.

Anhydrid des 1-2-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6N_2O =$



Bildet sich in geringer Menge schon bei der Darstellung des 1-2-Naphtochinondioxims. Entsteht leicht aus dem fertigen Produkte durch Einwirkung von Acetylchlorid, beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung und am raschesten beim Erwärmen einer alkalischen Lösung (704). Ferner beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β-Nitroso-α-naphtol oder von α-Nitroso-β-naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (706). — Farblose, lange Nadeln; Schmp. 78°.

Substitutionsprodukte des 1-2-Naphtochinons.

Monochlornaphtochinon, $C_{10}H_5 \cdot Cl \cdot O_2 \cdot (O:O:Cl:H = 1:2:3:4)$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in die Lösung des 1-2-Naphtochinons in Eisessig (891), durch Oxydation von 1-3-2-Dichlornaphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) (1162) und durch Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Tetrachlor-β-ketohydronaphtalin (1163). — Rothe Nadeln; Schmp. 172°. In kohlensaurem Natron unlöslich, in verdünntem Alkali langsam mit rothbrauner Farbe löslich, wobei das zunächst sich bildende Chloroxy-1-2-naphtochinon in Chloroxy-1-4-naphtochinon übergeht. Durch Reduction mit schwefliger Säure entsteht das Monochlor-1-2-naphtohydrochinon.

4-Chlor-1-2-naphtochinon, $C_6H_4\begin{cases} CO - CO \\ CCl = CH \end{cases}$, ist in Form seines Anilids (rothbraune Nadeln; Schmp. 136°) aus dem Einwirkungsprodukte von Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) auf 1-4-2-Dichlornaphtol isolirt worden (1162).

1-Dichlor-2-ketonaphtalin, 1-2-Naphtochinonchlorid, $C_6H_4\begin{cases} CCl_2 - CO \\ CH = CH \end{cases}$. Entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Chlor auf die Lösung von 1-2-Chlornaphtol oder von β-Naphtol (1163). — Dicker Syrup; im Vacuum nicht destillirbar. Mit Anilin entsteht in alkoholischer Lösung Naphtochinonanilid, $C_{10}H_4\begin{cases} O \\ OH \\ H \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases}$, in essigsaurer Lösung Anilidonaphtochinonanilid, $C_{10}H_4\begin{cases} O \\ NH \cdot C_6H_5 \\ H \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases}$. Mit Phenylhydrazin bildet sich β-Benzolazo-α-chlornaphtalin, $C_{10}H_6\begin{cases} Cl \\ N = N \cdot C_6H_5 \end{cases}$ (1163).

3-4-Dichlor-1-2-naphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_4$. Entsteht zuweilen unter nicht näher bekannten Bedingungen statt des 3-Chlor-1-2-naphtochinons. Ferner bildet es sich durch Oxydation von 1-2-4-3-Trichlornaphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) (1162). Dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Eisessig-

lösung von 1-2-Amidonaphtol (891). — Rothe Blättchen (aus heisser Essigsäure), welche zu Nadeln oder Täfelchen an einander gelagert sind; Schmp. 184°. Die beiden Chloratome sind im Chinonkern enthalten. Beim Lösen in Alkali bleibt die Flüssigkeit farblos und es entsteht kein Chloroxynaphtochinon, sondern das Alkalisalz der Phenylendichloracetylenglykolsäure, $C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \\ \quad\gt C\cdot Cl \\ C\cdot Cl\end{cases}$ (892) (s. Indonaphtenderivate). Durch Reduction mit schwefliger Säure bildet sich das Dichlornaphtohydrochinon, daneben eine gelbliche, sehr schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 220°, vielleicht ein Dichinonderivat (891).

1-1-3-Trichlor-2-ketonaphtalin, (β-Chlor-[β]-naphtochinonchlorid), $C_6H_4\begin{cases}CCl_2 - CO \\ \qquad\quad | \\ CH = CCl\end{cases}$. Entsteht durch Salzsäureabspaltung aus Tetrachlorketohydronaphtalin (1163). — Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure in dicken, gelblichen Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen und am Lichte bald dunkler werden. Aus Aether entstehen monokline, säulenförmige Krystalle. Beim Lösen in verdünntem Alkali entsteht Chloroxynaphtochinon, Schmp. 215°. Mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz entsteht 1-3-Dichlor-2-naphtol.

Anilin liefert Chloroxynaphtochinonanilid, $C_{10}H_4\begin{cases}O\\OH\\Cl\\N\cdot C_6H_5\end{cases}$, und wahrscheinlich 2-4-Dichlor-3-oxy-1-phenylnaphtylamin, $C_{10}H_6\begin{cases}Cl\\OH\\Cl\\NH\cdot C_6H_5\end{cases}$ (1163).

1-1-4-Trichlor-2-ketonaphtalin, (α-Chlor-β-naphtochinonchlorid) $C_6H_4\begin{cases}CCl_2 - CO \\ \qquad\quad | \\ CCl = CH\end{cases}$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf 1-4-Dichlor-2-naphtol (1163). — Dicke, weisse Nadeln (aus heissem Ligroin); Schmp. 86—87°. Rhombische Krystalle (aus Aether-Benzin). In heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich. Beim Behandeln mit Alkali entsteht 2-Oxy-1-4-naphtochinon; mit Anilin bildet sich in alkoholischer Lösung 1-2-Naphtochinonanilid, in essigsaurer Lösung Anilidonaphtochinonanilid. Zinnchlorür regenerirt 1-4-Dichlor-2-naphtol. Mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim.

Trichlordiketohydronaphtalinhydrat, $C_6H_4\begin{cases}CO - CO \\ \qquad\quad | \\ CHCl - CCl_2\end{cases}$, $2H_2O$. Dargestllt durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 1-2-Naphtochinon in Eisessig, mehrtägiges Stehenlassen im verschlossenen Gefäss und Fällen mit Wasser (894). — Weisse Nadeln oder grosse, gut ausgebildete Krystalle; Schmilzt bei 112° unter Verlust von Wasser; bei 180° entsteht unter Rothfärbung Dichlor-1-2-naphtochinon. Im wasserfreien Zustande schwer rein zu erhalten. — Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid verändern das Trichlorid nicht, oder wenn sie Wasser entzogen haben, so wird dasselbe rasch wieder aufgenommen. Möglicherweise ist der Körper ein vierwerthiger Alkohol mit 2 Gruppen $C\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Reduction mit Zinnchlorür wirkt zum Theil so, dass 2 At. Chlor entzogen werden unter Bildung von Monochlor-1-2-naphtochinon. Beim Lösen des Trichlorids in

Natronlauge entsteht die Trichloräthylenphenylenglykolsäure, Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(OH)-COOH \\ \quad > CCl_2 \\ \diagdown CHCl\end{array}$.

Tetrachlor-β-ketonaphtalin, (Dichlor-1-2-naphtochinonchlorid), $C_{10}H_4Cl_4O = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CCl_2-CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CCl = CCl\end{array}$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in 1-3-4-2-Trichlornaphtol, welches in etwa der zehnfachen Menge Eisessig vertheilt ist (1163). — Gelbliche Krystallblättchen (aus Alkohol oder Eisessig); Schmp. 96—97°. Bei der Einwirkung von concentrirtem Alkali entsteht Dichloroxyindencarbonsäure. Mit Anilin bildet sich Chloroxynaphtochinonanilid, Schmp. 253°.

Tetrachlor-β-ketohydronaphtalin, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CCl_2-CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CHCl-CHCl\end{array}$. Bildet sich stets, wenn β-Naphtol in eisessigsaurer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelt wird (1163). — Es wird bei der Darstellung in weissen, glänzenden Blättchen, Schmp. 90 bis 91° erhalten, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzin wird es wasserfrei und bildet dann weisse, glänzende Blätter vom Schmp. 102—103° oder starke weisse Nadeln; Schmp. 101—102°. Es löst sich in kaltem Alkohol zunächst ohne Veränderung auf; beim Stehen, viel rascher beim Erwärmen der Lösung, tritt Salzsäureabspaltung und Bildung von 1-1-3-Trichlor-2-ketonaphtalin ein. Auch mit Essigsäure tritt Spaltung ein, zuweilen auch mit Benzin. Bei der Reduction mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz entsteht Dichlor-β-naphtol, und zwar in der Wärme fast ausschliesslich das 1-3-2-Derivat, in der Kälte gleichzeitig der 1-4-2-Körper. Mit Natriumcarbonat entsteht Monochlor-1-2-naphtochinon, mit mässig concentrirter Natronlauge bildet sich als Hauptprodukt Chloroxynaphtochinon (Schmp. 215°). Anilin liefert Chloroxynaphtochinonanilid, Schmp. 253°.

Tetrachlordiketohydronaphtalin, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CO-CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CCl_2-CCl_2\end{array}$. Entsteht aus 1-2-Amidonaphtol durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung und Fällen mit Wasser nach mehrtägigem Stehen, wobei es zunächst als Hydrat erhalten wird (895). Durch direkte Addition von Chlor an Dichlor-1-2-naphtochinon ist es noch nicht erhalten worden. Es scheinen mehrere Hydrate (ein solches mit 3 Mol. Wasser schmilzt bei 86°) zu existiren; auch ein Monoalkoholat ist untersucht (Schmp. 103°), in welchem aber wohl die Gruppe $= C\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{array}$ angenommen werden muss. — Durch Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung auf 100—105° und Umkrystallisiren aus reinem, trocknem Aether erhält man den wasserfreien Körper. — Glänzende, schwefelgelbe, monokline Krystalle; Schmp. 90—91°. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht, in Ligroin weniger löslich. Bei 180° zersetzt es sich unter Bildung von Dichlor-1-2-naphtochinon. Zinnchlorür und schweflige Säure liefern Dichlor-1-2-hydronaphtochinon. Beim Lösen des Tetrachlordiketons resp seiner Hydrate in Alkali verläuft die Reaktion einerseits so wie bei dem Dichlor-1-2-naphtochinon unter Bildung der Dichlordiketooxyhydrindencarbonsäure, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{array} \\ \quad > CCl_2 \\ \diagdown CO\end{array}$, andererseits wie bei dem Tetrachlor-

ketohydrindonaphten, indem sich wahrscheinlich Trichlorvinylbenzoylameisensäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - COOH \\ \diagdown CCl = CCl_2 \end{matrix}$ bildet.

Pentachlor-β-ketohydronaphtalin, $C_{10}H_5OCl_5 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 - CO \\ \diagdown CHCl - CCl_2 \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf 1-1-3-Trichlor-2-ketonaphtalin in Eisessiglösung (1163). — Wasserhelle, trikline Prismen; Schmp. 116—117°. Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür oder schwefligsaures Salz, reduciren zu Trichlor-β-naphtol. Aehnlich, aber weniger glatt wirkt Phenylhydrazin. Mit Anilin entsteht Chloroxynaphtochinonanilid, Schmp. 253°. Bei Einwirkung von alkoholischem Alkali entsteht o-Dichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 - COOH \\ \diagdown C_2Cl_2H \end{matrix}$, bei Einwirkung von wässrigem Alkali entsteht o-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - COOH \\ \diagdown C_2Cl_2H \end{matrix}$.

Hexachlor-β-ketohydronaphtalin, $C_{10}H_4OCl_6$. Bildet sich durch 6—8 stündiges Erhitzen von Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit 1 Thl. Braunstein und 5 Thln. Salzsäure (spec. Gew. 1·19) auf 140—150° (1163). — Krystallisirt aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln; tafelförmige Krystalle (aus Aether oder Benzol); Schmp. 129°. Durch Reduktionsmittel entsteht Trichlor-β-naphtol. Alkoholisches Kali liefert o-Trichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 - COOH \\ \diagdown C_2Cl_3 \end{matrix}$. Mit wässrigem Kali bildet sich wahrscheinlich die entsprechende Ketonsäure.

Monobromnaphtochinon, $C_{10}H_5BrO_2$(O:O:Br = 1:2:3). Durch Einwirkung von Brom auf 1-2-Naphtochinon in Eisessig (891). — Rothe bis bräunlich rothe Nadeln oder prismatische Krystalle. Schmp. 177—178°. Sublimirt unzersetzt. In verdünntem Alkali mit braunrother Farbe löslich unter Bildung von Bromoxy-1-4-naphtochinon, welches sich auch bei der Bromirung des 1-2-Naphtochinons in geringen Mengen bildet. Durch Ammoniak und Anilin entstehen die Körper:

$$C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} O & (\alpha) \\ OH & (\beta) \\ Br & (\beta) \\ NH & (\alpha) \end{matrix} \right. \quad \text{und} \quad C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} O & (\alpha) \\ O & (\beta) \\ Br & (\beta) \\ N \cdot C_6H_5 & (\alpha) \end{matrix} \right. .$$

Bei der Einwirkung von Brom auf 1-2-Naphtochinonoxim in heisser Eisessiglösung entsteht ein Bromnaphtochinon, Schmp. 200—201°, welches mit dem eben beschriebenen identisch sein sollte. Es entsteht ferner durch Erhitzen der 1-2-Naphtochinonoximdibromide oder der Brom-1-2-naphtochinonoxime mit concentrirter Salzsäure und Eisessig (899).

Dibrom-1-2-naphtochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$. Nicht durch direktes Bromiren des 1-2-Naphtochinons erhaltbar, wohl aber durch Einwirkung von Brom auf das Monobromprodukt in Essigsäurelösung. Am besten dargestellt durch Einwirkung von Brom auf 1-2-Amidonaphtol. Letzteres muss im freien Zustande oder als Sulfat angewendet werden, das Monobromderivat absolut frei von Chlor sein, da sonst isomorphe Mischungen von Dibrom- und Dichlor-1-2-naphtochinon entstehen (891). — Dicke rothe Blätter oder Täfelchen; Schmp. 172—174°. Mit Ammoniak und Anilin entstehen dieselben Produkte wie aus dem Monobromchinon. In Alkali ohne Färbung löslich.

Tetrabromnaphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$. Durch Erhitzen von Pentabrom-β-naphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·15). (762). — Zinnoberrothe Krystall-

körner; Schmp. 164°. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Tribromphtalsäure.

Nitronaphtochinon, $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. Entsteht durch kurzes Erwärmen von 1-2-Naphtochinon mit 7,2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf 100° und Abkühlen. — Rothe Säulen (aus Eisessig); Schmp. 158°. Verpufft schwach bei stärkerem Erhitzen. Von Reduktionsmitteln wird es zunächst zu Nitro-1-2-hydronaphtochinon, dann zu Amido-1-2-hydronaphtochinon reducirt (791, 900). Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure.

4-3-Chlornitro-1-2-naphtochinon,

$$C_{10}H_4O_2Cl\cdot NO_2 = C_6H_4\begin{cases} CO - CO \\ \qquad\quad \Vert \\ CCl = CNO_2 \end{cases}.$$

Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) auf 1-4-2-Dichlornaphtol in Essigsäurelösung (1162). — Rothe oder bräunlich rothe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig); Schmp. 184°. In Benzol und Essigsäure in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. In Alkohol und Ligroin schwer löslich. Mit concentrirtem Alkali färbt es sich grünblau; in verdünntem Alkali löst es sich mit rothbrauner Farbe. Mit Anilin entsteht Anilidonitronaphtochinonanilid.

Derivate des 1-1'-Naphtochinons.

Nitro-1-1'-naphtochinon, $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. Entsteht neben Nitrophtalsäure beim Kochen des Acenaphtens mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) (594). — Gelbrothe Nadeln; Schmp. 208°. In Alkohol und Eisessig löslich.

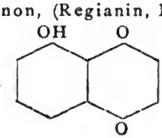
Bildet mit Anilin das Anilid, $(C_6H_5NH)C_{10}H_4(NO_2)O_2$, (Schmp. 128°); mit Diphenylamin das Derivat $(C_6H_5)_2N\cdot C_{10}H_4(NO_2)O_2$. Zersetzt sich unterhalb 80°.

14. Oxynaphtochinone.

Oxynaphtochinon, Naphtalinsäure, $C_{10}H_5(OH)O_2(O:OH:O = 1:2:4)$. Entsteht aus Diimidonaphtol (Amidonaphtochinonimid) durch Kochen mit verdünnter Säure (720, 736) oder mit Sodalösung und Uebersättigen mit Säure (876); ferner durch Spaltung des Oximidonaphtols und der Anilide und Toluidide des 1-4- und 1-2-Naphtochinons mit Säuren und Alkalien (796, 859, 902). — Gelbe Nadeln; Schmp. 190—191°. Sublimirt. In Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich. Brom in Eisessiglösung und Salpetersäure bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure wirken substituirend; Salpetersäure allein oxydirt zu Phtalsäure und Oxalsäure. Ammoniak liefert bei 120° einen violetten, in alkoholischer Lösung blutroth fluorescirenden Körper (903). Destillation mit Zinkstaub giebt Naphtalin. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam entsteht 1-2-4-Trioxynaphtalin (806). Es färbt Wolle und Seide gelb (720).

Das Oxynaphtochinon bildet mit Basen Salze und treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus. — Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit blutrother Farbe. — $Ag\cdot C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (806). — Aethyläther, $C_{10}H_5O_2(O\cdot C_2H_5)$. Aus dem Ag Salze durch Bromäthyl. — Gelbe Nadeln; Schmp. 126—127° (902).

Juglon, 1-1'-4'-Oxynaphtochinon, (Regianin, Nucin) (904).

$C_{10}H_5(OH)O_2 =$ 

Entsteht durch Oxydation des in den Fruchtschalen der Wallnuss (Juglans regia) enthaltenen α-Hydrojuglons (835)

Zu seiner Darstellung verfährt man entweder so, dass man das fertige [α-] Hydrojuglon in wässriger Lösung mit Eisenchlorid oxydirt und den erhaltenen voluminösen Niederschlag aus Petroleumäther umkrystallisirt (906), oder man stellt das Juglon direct aus den Nüssen dar. Man extrahirt je 4 Kgrm. trockne, reife Nussschalen mit je 3 Kgrm. Aether bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt nach 24stündigem Stehen mit einer verdünnten Chromsäurelösung, wobei die braungrüne Farbe der ätherischen Lösung in schön goldgelb übergeht und das Hydrojuglon in Juglon verwandelt wird. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird mit wenig Aether zur Entfernung von Fett und Harz ausgekocht, dann in Chloroform gelöst, und mit Ligroin eine schleimige Materie ausgefällt. Aus dem Filtrat erhält man das Juglon in hübsch krystallisirter Form (905).

Synthetisch ist es erhalten worden durch Einwirkung von Chromsäuremischung auf in Wasser aufgeschlämmtes 1-4'-Dioxynaphtalin (908).

Glänzende, dünne, gelbrothe bis braunrothe Prismen oder Nadeln (aus Chloroform oder Eisessig). In Chloroform sehr leicht, etwas weniger im heissem Eisessig, ziemlich wenig in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Abscheidung eines grünbraunen Pulvers (906). Es sublimirt theilweise mit Wasserdämpfen und ertheilt denselben den eigenthümlichen, an Chinon erinnernden Geruch nach Nussschalen und die zum Niesen und Husten reizende Wirkungsweise des Juglondampfes (oder -staubes). In geringen Mengen sublimirbar; schwärzt sich von 125° an und scheint bei etwa 151—154° zu schmelzen. In conc. Schwefelsäure mit intensiv blutrother Farbe löslich, wird beim Verdünnen daraus wieder abgeschieden. Juglonlösungen färben die Haut langsam tief gelbbraun, ebenso wie der Nussschalensaft. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Naphtalin, durch Reduction [α-] Hydrojuglon (907 835). Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung führt zu Oxyjuglon (906). Eisenchlorid, Chromsäure, Brom- und Chlorwasser sind ohne Einwirkung. Alkalische Bromlösung liefert einen Körper vom Schmp. 92—93°, wahrscheinlich Tetrabromkohlenstoff. Aus seiner Lösung in kalter rauchender Salpetersäure wird es durch Wasser unverändert niedergeschlagen (906). Durch Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) entsteht aus dem Juglon oder seinem Acetylderivat die Juglonsäure, Dinitro-α-oxyphtalsäure, $C_6H(OH)(NO_2)_2(CO_2H)_2$ (905, 909). Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefert α-Oxyphtalsäure (908). Durch die Kenntniss dieser Oxydationsproducte und die Synthese des Juglons aus 1-4'-Dioxynaphtalin ist seine Constitution festgestellt.

Salze des Juglons sind meist nicht in reiner Form erhalten worden. — NaSalz. Rothbraunes Pulver, aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. In Wasser mit intensiver Purpurfarbe löslich. — $Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. Mikroskopische, dunkelviolette Prismen (906, 907, 835). Es scheint sich auch mit organischen Basen zu verbinden.

Acetyljuglon, $C_{10}H_5O_2(O.C_2H_3O)$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Hellgelbe Blättchen oder Täfelchen. Sintert bei 152°, schmilzt bei 154—155° (905, 908).

Jugloxim, Juglonoxim, $C_{10}H_5(OH)\langle^{O}_{N\cdot OH}$. Durch Kochen des Juglons oder des Acetyljuglons in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin. — Rothe, stark glänzende Nadeln oder Prismen; Schmp. 188.5—190° (905, 908).

Juglondioxim entsteht durch weitere Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin bei 140°. — Bräunlich gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 215° und verpufft etwas über 225° (905 909).

Auch Phenylhydrazin wirkt auf Juglon ein (905).

Dimethylamidojuglon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N(CH_3)_2$. Entsteht durch Lösen von Juglon in wässrigem Dmethylamin und Stehenlassen an der Luft. Statt Juglon kann man dabei auch

[α-] Hydrojuglon anwenden (906). — Braunviolette, leicht zerbrechliche Tafeln; Schmp. 149—150°. Mit Brom entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt. Durch Reduction entsteht das Dimethylamidohydrojuglon, dessen Lösung durch den Sauerstoff der Luft leicht wieder oxydirt wird. Conc. Salzsäure führt unter Abspaltung von Dimethylamin in Oxyjuglon über (835, 906).

Anilidojuglon, $C_{10}H_5O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Oxyjuglon durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung. — Rothe Tafeln; Schmp. 230°. Sublimirbar (906).

Oxynaphtochinonimid, Oximidonaphtol s. pag. 514.

Benzal-dis-oxynaphtochinon, $C_6H_5 \cdot CH[C_{10}H_4(OH)O_2]_2$. Durch Erhitzen von Oxynaphtochinon (1 Thl.) mit Benzaldehyd (1 Thl.) und Alkohol (2—3 Thle.) auf 100° (981). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 211—214°. Mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid $(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2CH \cdot C_6H_5$.

Aethyliden-dis-oxynaphtochinonhydrazid, $CH_3 \cdot CH[C_{10}H_4(OH)(O)N_2HC_6H_5]_2$. Aus Oxynaphtochinonhydrazid und Acetaldehyd (981). — Dunkelrothe Nädelchen; Schmp. ca. 258°.

Aceton reagirt ähnlich mit Oxynaphtochinonhydrazid unter Bildung eines bei 245—250° schmelzenden Körpers (981).

1-2'-1'-4'-Benzoyloxynaphtochinon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \quad C \cdot OH \\ \quad \Vert \\ \quad CH \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$. Bildet sich durch Lösen von 1-1'-4'-Benzoylnaphtochinonanilid oder Toluid in verd. Alkali unter Zusatz von etwas Alkohol und Kochen der Lösung (1118). — Gelbe, verfilzte Nädelchen, Schmp. 220—222° unter Zersetzung.

2-3-1-4-Chloroxynaphtochinon, Chlornaphtalinsäure, $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalintetrachlorid (910, 911) und durch Zersetzung von Dichlornaphtochinon mit Alkalien (865). Ferner durch Erwärmen von Pentachlorketohydronaphtalin mit verd. Alkohol und Natronlauge und durch Einwirkung von Salzsäure auf Bromoxynaphtochinon (979, 982). — Sublimirt in feinen Nadeln; Schmp. etwas über 215°. In kaltem Wasser wenig, in heissem mehr, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; ebenso in Schwefelsäure und Alkalien. Färbt Wolle und Seide ohne Beize roth. Mit PCl_5 entsteht α-Pentachlornaphtalin; durch Reduction bildet sich eine leicht oxydirbare Hydroverbindung. Es macht aus Acetaten Essigsäure frei.

K·C H_4ClO_3. Nadeln. — $Ba \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Beide in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. — Anilinsalz, $C_{10}H_5ClO_3 \cdot C_6H_5(NH_2)$. Krystalle; Schmp. 183° (979). — Aethyläther. Zwei Formen; Schmp. 96—97° und 149—150° (974).

Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Chloroxynaphtochinon entsteht eine Verbindung $C_{10}H_6Cl_2O_4$ (979). — Nadeln; Schmp. 105°. In Alkali löslich.

β-Chloroxynaphtochinonimid, $C_{10}H_6ClNO_2 = C_{10}H_4Cl(OH) \begin{array}{l} \diagup O \\ \mid \\ \diagdown NH \end{array}$. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlor-1-2-Naphtochinon oder Dichlor-1-2-Naphtochinon (915). — Dunkle, metallglänzende Blätter; Schmp. 260°.

Analog entsteht das

Anilid, $C_{16}H_{10}ClNO_2 = C_{10}H_4Cl(OH) \begin{array}{l} \diagup O \\ \mid \\ \diagdown NC_6H_5 \end{array}$. Metallglänzende Blätter; Schmp. 253°.

2-3'-1-4-Chloroxynaphtochinon entsteht durch Kochen von Dichlornaphtochinon (Schmp. 148—149°) mit Alkalien (872). — Feine, hellgelbe Nadeln; Schmp. 205°. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig leicht löslich.

Alkalisalze in Wasser löslich mit tiefrother Farbe. — $AgC_{10}H_4ClO_3$. Braunrothes, schwer lösliches Pulver. — Ba und Ca Salz schwer löslich, roth. — Cu Salz. Zinnoberroth, fast unlöslich. — Pb Salz. Gelbrother Niederschlag (872).

Trichloroxynaphtochinon, $C_{10}H_2Cl_3(OH)O_2$. Durch Kochen von Tetrachlor-1-4-naphtochinon mit alkoholischem Kali (912). — Gelbe Nadeln; Schmp. 235°. In Wasser etwas, in Aether, Alkohol u. s. w. leicht löslich. Salze intensiv roth gefärbt.

Tetrachloroxynaphtochinon, $C_6Cl_4{<}\begin{matrix}CO-C(OH)\\ \quad\;\;\| \\ CO-CH\end{matrix}$. Aus β-Pentachlornaphtochinon durch alkoholisches Kali (983). — Gelbe Nadeln; Schmp. 265°. Sublimirt. — $C_{10}HCl_4O_3\cdot Ag$. Rother Niederschlag.

Pentachloroxynaphtochinon, $C_{10}HCl_5O_3$. Aus Perchlornaphtalin durch Kali (977).

2-3-1-4-Bromoxynaphtochinon, Bromnaphtalinsäure, $C_{10}H_4Br(OH)O_2$. Entsteht durch Spaltung von Bromnaphtochinonanilid mit Kali oder verd. Schwefelsäure (902, 913), durch Kochen von Dibrom-1-4-naphtochinon mit Sodalösung und bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod auf Oxynaphtochinon in Essigsäurelösung (876). Ferner beim Behandeln von Brom-1-2-naphtochinon mit kalter verd. Natronlauge (915, 899, 875), beim Kochen von Bromanilidobromnaphtochinon mit Natron oder Alkohol und Schwefelsäure und bei Einwirkung von Brom auf 1-4-Naphtochinonanilid (902). Ferner aus Bromamidonaphtochinon durch Natron und aus Bromoxynaphtochinonimid durch Salzsäure (914); in geringer Menge beim Bromiren von 1-2-Naphtochinon (915). Bei Einwirkung von Natron oder alkoholischem Ammoniak auf Dibrom-1-4-nitrosonaphtol (875) und aus Dibromtriketonaphtalinhydrat durch Erhitzen für sich oder Kochen mit verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure oder Benzol. —

Goldgelbe Schuppen; Schmp. 201—202°. Sublimirt theilweise unzersetzt. In heissem Wasser nur spurenweise, in Benzol und Aether wenig, in heissem Alkohol reichlich löslich. Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe.

$K\cdot C_{10}H_4BrO_3 + 4H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, zu Warzen vereinigt. — $Ag\cdot A^* + 3H_2O$ Kirschrother Niederschlag. — $Ba\cdot A^*_2$. Verfilzte, gelbe Nadeln, in Wasser, auch siedendem, schwer löslich (876).

Bromoxy-1-4-naphtochinonimid, $C_{10}H_4\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{O}\cdot\overset{4}{N}H$. Entsteht durch Kochen von Bromamido-1-4-naphtochinonimid mit Natron unter Zusatz von etwas Alkohol (914) — Feine, braunrothe Nadeln; Schmp. ca. 265°. Schwer löslich. Zersetzt Carbonate nicht. — Na Salz. Rothe Nadeln.

Acetylverbindung. Feine, rothe Nädelchen; Schmp. 270°.

Bromoxylnaphtochinonsulfonsaures Kali, $C_{10}H_4(OBr)SO_3K\cdot O_2 + H_2O$ (?). Durch Einwirkung von 4 Aeq. Brom auf 1 Aeq. SCHÄFFER'sches β-naphtolsulfonsaures Kali. — Dunkelgelbe Platten (916).

Nitrooxynaphtochinon, Nitronaphtalinsäure, $C_{10}H_4(NO_2)(OH)O_2$. Entsteht durch Nitriren mit berechneten Mengen Salpetersäure bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure (876) und beim Erwärmen von Dichlornaphtochinon mit salpetrigsaurem Kali (984). — Hellgelbe Schuppen; Schmp. 157°. In Alkohol, Aether, heissem Wasser leicht, in kaltem Chloroform, Benzol, Ligroin wenig löslich. Lösungen goldgelb. Oxydation mit Salpetersäure liefert Phtalsäure, Reduction Amidooxynaphtochinon. Zersetzt Carbonate.

Die Salze sind meist löslich. — $C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. — $Ag\cdot A^*$. Dunkelgelbe bis hellbraune Spiesse. — $Ba\cdot A^*_2$. Orangerothe, schwere Schuppen. + $Pb\cdot A^*_2 + H_2O$. Rothe, kurze Prismen. — $PbA^*_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine, goldgelbe Nadeln.

Amidooxynaphtochinon, Amidonaphtalinsäure, $C_{10}H_4(N\overset{2}{H}_2)(\overset{3}{O}H)\overset{1,4}{O}_2$.

Aus Nitrooxynaphtochinon durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelammonium (876). — Dunkelbraunrothe, bronceglänzende Nadeln. In kaltem Alkohol, Eisessig und heissem Wasser nur wenig löslich. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Barytwasser und verdünnte Salzsäure führen bei 160—180° in Dioxynaphtochinon über.

$Ag\cdot C_{10}H_6NO_3$. Dunkelgrauer Niederschlag. — $Ba\cdot A^*_2$. Dunkelvioletter Niederschlag.

Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4(\overset{2\cdot3}{O}H)_2\overset{1\cdot4}{O}_2$. Entsteht aus Amidooxynaphtochinon durch 1—1½stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° (876). — Rothbraune, feine, metallisch glänzende Nädelchen. Sublimirt z. Th. unzersetzt. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, siedendem Wasser etwas, in heissem Alkohol und Eisessig reichlich löslich. Verändert sich schon beim Aufbewahren an der Luft (namentlich in nicht krystallisirtem Zustande). In Alkali mit dunkelvioletter Farbe löslich; die Flüssigkeit wird an der Luft allmählich braun, dann farblos unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht ein farbloser, leicht veränderlicher Körper. Oxydation giebt Phtalsäure.

$Ag_2\cdot C_{10}H_4O_4$. Graublauer Niederschlag. — $Ba\cdot A^*$. Schwarzviolett, amorph. — $Pb\cdot A^*$. Dunkelblau, amorph.

Diacetylverbindung, $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$. Braune Schüppchen.

Dioxynaphtochinon, Naphtazarin. Entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf 1-4'-Dinitronaphtalin, am besten bei Gegenwart von Zink. Von ROUSSIN auf diesem Wege erhalten und von ihm für »künstliches Alizarin« gehalten (918). Die Verschiedenheit wurde bald erkannt (920) und von LIEBERMANN seine Constitution als Dioxynaphtochinon festgestellt (919).

Zu seiner Darstellung trägt man in ein auf 200° erhitztes Gemisch von 400 Grm. conc. und 40° Grm. rauchender Schwefelsäure 40 Grm. 1-4'-Dinitronaphtalin ein und setzt gekörntes Zink in kleinen Portionen zu, so dass die Temperatur stets zwischen 195 und 205° bleibt. Sobald eine mit Wasser gekochte Probe nach dem Filtriren eine schön rothe, beim Abkühlen rothe Flocken absetzende Lösung giebt, wird mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und heiss filtrirt. Der beim Erkalten sich abscheidende Niederschlag wird in Kali gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure gefällt und wieder in warmem Eisessig gelöst. Von der filtrirten Lösung wird dann der Eisessig abdestillirt (919).

Rothbraune Nadeln; sublimirbar. In Alkohol leicht, in Aether und siedendem Wasser wenig löslich. Conc. Schwefelsäure löst mit fuchsinrother, Alkali mit kornblumenblauer Farbe. Mit Metalloxyden entstehen farbige Lacke. Destillation mit Zinkstaub giebt Naphtalin. Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) oxydirt zu Oxalsäure.

Oxyjuglon, $C_{10}H_4(OH)_2O_2$. Entsteht beim Erhitzen von Dimethylamidojuglon mit conc. Salzsäure und durch Oxydation des Juglons oder [α-] Hydrojuglons mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung (906).

Zur Darstellung werden 10 Grm Hydrojuglon, in Wasser suspendirt, allmählich in eine kalte Lösung von 100 Grm. Ferridcyankalium in 1 Liter schwacher Natronlauge (ca. 30 Grm. NaOH im Liter) eingetragen. Die Oxydation ist in der Kälte in 10 Minuten beendet. Der beim Ansäuern der blutrothen Lösung entstehende Niederschlag von rohem Oxyjuglon wird nach dem Trocknen wiederholt mit Benzol ausgekocht, wobei die Verunreinigungen grossen Theils zurückbleiben. Man destillirt nun das Benzol ab und löst den Rückstand in der Wärme in 10 proc. Natronlauge. Die beim Erkalten zu einem Brei ziegelrother Nadeln des Na Salzes erstarrende Lösung wird abgesaugt und das Na Salz mit Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt, wobei man reines Oxyjuglon erhält (906).

Gelbe Nadeln; bei 200° dunkel, bei 220° schwarz gefärbt unter Gasentwickelung; sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol,

Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; leicht in Chloroform und Aceton. In der Kälte geruchlos, der Geruch des Dampfes erinnert an Juglon. In concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich; zu einem Hydrochinon reducirbar. Die alkoholischen Lösungen sind intensiv gelbroth und färben die Haut dauernd blutroth.

$Na_2C_{10}H_4O_4$. Ziegelrothe Nadeln, in Natron und in Alkohol unlöslich. — K und NH_4 Salz ähnlich. — Ba Salz. Amorph, braunschwarz. — Ca Salz. Dunkelrothe Nadeln. — Cu Salz. Carminrother Niederschlag. — Saure Salze scheinen auch zu existiren.

Benzoyloxyjuglon, $C_{10}H_4O_4(C_7H_5O)_2$. Gelblichweisse, körnige Krystalle; Schmp. 169 bis 170° (906).

Trioxynaphtochinon, $C_{10}H_3(OH)_3O_2$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Naphtazarins, sowie durch Erhitzen des letzteren mit conc. Schwefelsäure (919). — Amorphes, röthlich metallisch glänzendes Pulver.

Oxynaphtochinonsulfonsaures Kali, $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)O_2$, (bei 140°) entsteht durch Einwirkung von Kali auf das Salz $C_{10}H_4(OH)(OSO_3K)(SO_3K)_2$, (s. pag. 514). — Gelbrothe Krystalle (820).

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure, $C_{10}H_3Cl(OH)O_2(SO_3H)$, entsteht durch Einwirkung von Alkali auf Dichlornaphtochinonsulfonsäure (888). — Gelbe, kaum krystallinische Masse; Schmp. 211°. Die primären Salze sind gelbroth, die sekundären dunkelrubinroth. — $Na_2 \cdot C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. In Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. — $Ag_2 \cdot A^* + H_2O$. In heissem Wasser spurenweise löslich. — $Ba \cdot A^* + 2H_2O$. In heissem Wasser wenig löslich.

Eine isomere Chloroxynaphtochinonsulfonsäure, $C_{10}H_5ClSO_6$, entsteht neben Chloroxynaphtlinsäure bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure auf Naphtalin (985). — $K \cdot C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Zuweilen soll nach HERMANN ein Salz $K_3 \cdot C_{20}H_9Cl_3S_3O_{12}$ entstehen.

Durch Einwirkung von Phenol und Kali auf dichlornaphtochinonsulfonsaures Salz entsteht die

Chlorphenoxynaphtochinonsulfonsäure, $C_{16}H_9ClSO_6$(888). — Orangegelber Syrup, der beim Trocknen faserig wird; Schmp. 121°. — $Ag \cdot C_{16}H_8ClSO_6 + C_6H_5OH$. Dunkelgelbe Nadeln. — $Ba \cdot A^*_2 + 2C_6H_5OH$. Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_5OH$.

Chloracetoxynaphtochinonsulfonsäure, $C_{10}H_3Cl(OC_2H_3O)O_2(SO_3H)$. Aus chloroxynaphtochinonsulfonsaurem Natrium nnd Acetylchlorid bei 100° (888).

$Na \cdot C_{12}H_6ClSO_7$. Hellgelbe Nadeln. — $Ag \cdot A^* + 2AgNO_3$. Feuerrothe Nädelchen. — $Ba.A^*_2 + BaCl_2$. Braune Nädelchen. — $Pb \cdot A^*_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$. Dunkelrothe, kleine Nadeln.

Nitrooxynaphtochinonsulfonsäure, $C_{10}H_3(NO_2)(OH)O_2(SO_3H)$. Entsteht aus Dichlornaphtochinonsulfonsäure durch Einwirkung von Alkalinitrit (984). — $K_2 \cdot C_{10}H_3SNO_8$, (bei 100°). Gelbe, concentrisch gruppirte, haarfeine Nadeln. Leicht löslich. — $Ba \cdot A^*$ (bei 100°) Gelber, krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser wenig löslich.

Phenylnaphtylcarbazolchinon, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_2O_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$, entsteht neben Phenylennaphtylenoxydchinon und Phtalsäure bei der Oxydation von Phenylnaphtylcarbazol.

Zur Darstellung löst man 1 Thl. Phenylnaphtylcarbazol in 8—10 Thln. kalter conc. Schwefelsäure, verdünnt mit 125 Thln. Wasser, und giesst in die 60—70° warme Flüssigkeit eine Lösung von 4—5 Thln. Kaliumbichromat in heissem Wasser. Man kocht dann noch eine Stunde und zieht den Niederschlag mit Soda aus. Das Carbazolchinon bleibt zurück, während das in Lösung gegangene Phenylennaphtylenoxydchinon durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt wird. Das Carbazolchinon wird durch Sublimation und Krystallisation aus Eisessig gereinigt (602). —

Gelbrothe, spiessige Nadeln. Schmp. 307°. In Schwefelkohlenstoff nicht, in

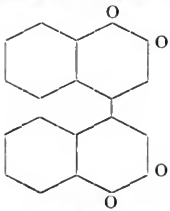
Alkohol schwer, in heissem Eisessig, Benzol, Essigäther mässig löslich. In verdünnten Alkalien und conc. Schwefelsäure löslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Phtalsäure, beim Glühen mit Zinkstaub Phenylnaphtylcarbazol.

Phenylen-β-naphtylenoxydchinon, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_4O_2 \end{matrix}\!>\!O$. Bildung s. den vorhergehenden Körper (602). — Rothgelbe Prismen (aus Benzol); schmilzt sehr hoch. Schwer in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol löslich. Glühen mit Zinkstaub liefert Phenylen-β-naphtylenoxyd. Ein isomeres

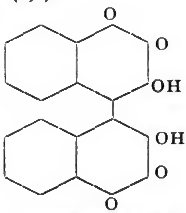
Phenylen-α-naphtylenoxydchinon entsteht durch Oxydation von Phenylen-α-naphtylenoxyd mit Chromsäure und Eisessig (846). — Röthlichgelbe Prismen; Schmp. 140°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Kaliumpermanganat oxydirt zu Phtalsäure.

Dinaphtyldichinon, $C_{20}H_{10}O_4$. Durch Oxydation des Dinaphtyldichinhydrons mit Bromwasser, Chromsäuremischung oder Salpetersäure in Eisessig (889), sowie durch Oxydation von 2-1-Amidonaphtol (901). — Glänzende, orangefarbige Prismen. In Wasser nicht, in siedendem Eisessig sehr wenig, in warmer concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht α-α-Dinaphtyl (Schmp. 154°). In verdünntem Alkali langsam mit schön grüner Farbe löslich, die an der Luft in braunroth übergeht. Salzsäure fällt dann Dioxydinaphtyldichinon, $C_{20}H_{10}O_6$, Schmp. 245—250°. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Diphtalylsäure von der Constitution $\begin{matrix} C_6H_4<^{COOH}_{CO} \\ | \\ C_6H_4<^{CO}_{COOH} \end{matrix}$.

Daraus folgen die Constitutionsformeln (898):



Dinaphtyldichinon



Dioxydinaphtyldichinon.

Isodinaphtyldichinon, $C_{20}H_{10}O_4$. Durch Oxydation von Isodinaphtyl mittelst Chromsäure in Eisessig (989). — Gelbes, amorphes Pulver; bräunt sich bei 215°, schmilzt unter Zersetztung bei 250—260°.

Dinaphtyldichinhydron, $C_{20}H_{12}O_4$. Bildet sich aus 1-2-Naphtochinon durch 10 Minuten langes Erwärmen auf 55° oder 24stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Thln. Schwefelsäure (1 vol. concentrirter Säure + 2 Vol. Wasser) (987). — Blauschwarzes Pulver, schwer löslich. Bei der Reduction entsteht Dihydrochinon, durch Oxydation Dichinon.

Dinaphtyldihydrochinon, Dinaphtyldichinol, $C_{20}H_{14}O_4$. Entsteht durch Reduction von Dinaphtyldichinon oder von Dinaphtyldichinhydron mit schwefeliger Säure oder Jodwasserstoff und Phosphor (987); ferner durch Reduction von 1-2-Naphtochinon mit Zinn und Salzsäure (898) und als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin oder Tolylhydrazin auf 1-2Naphtochinon (988).

— Farblose Nadeln; Schmp. 176—178°. Bromwasser oxydirt zu Dinaphtyldichinon. —

Tetraacetyldinaphtyldihydrochinon, $C_{20}H_{10}(O \cdot C_2H_3O)_4$. Seideglänzende Nadeln; Schmp. 165—166° (898).

15. Einwirkungsprodukte der Amine auf die Naphtochinone.

Primäre Amine reagiren im allgemeinen auf die Naphtochinone nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_6O_2NR + C_{10}H_6(OH)_2.$$

Den so entstandenen Produkten müssen jedoch verschiedene Constitutionsformeln beigelegt werden, z. B:

$$C_{10}H_4\left\{\begin{array}{ll} /O & (1) \\ / H & (2) \\ \backslash NH \cdot C_6H_5 & (3) \\ \backslash O & (4) \end{array}\right. \qquad C_{10}H_9\left\{\begin{array}{ll} /N \cdot C_6H_5 & (1) \\ / H & (2) \\ \backslash OH & (3) \\ \backslash O & (4) \end{array}\right.$$

1-4-Naphtochinonanilid — 1-2-Naphtochinonanilid.

Diese Formeln stehen mit dem chemischen Verhalten der Körper in Einklang. Die Verbindungen des 1-4-Naphtochinons sind in kaltem verdünntem Alkali unlöslich, die des 1-2-Naphtochinons dagegen löslich, wie dies durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe bedingt ist. Die 1-4-Naphtochinonderivate werden durch Kochen mit Natron oder alkoholischer Schwefelsäure in Oxynaphtochinon und das betreffende Amin gespalten, aus welchem sie auch dargestellt werden können; die Abkömmlinge des 1-2-Naphtochinons zerfallen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° oder beim Kochen mit Eisessig ebenfalls in Oxynaphtochinon und Amin. Im letzteren Falle jedoch, beim Kochen mit Eisessig, vereinigen sich die Spaltungsprodukte zum grossen Theile wieder unter Bildung eines 1-4-Naphtochinonabkömmlings, so dass bei dieser Reaction eine Umlagerung des 1-2-in das 1-4-Naphtochinonderivat stattfindet (859, 990—992, 998, 999, 1013).

Von secundären Aminen reagiren Dimethylamin in essigsaurer und Diphenylamin in salzsaurer Lösung in analoger Weise. Tertiäre Amine scheinen nicht zu reagiren.

Derivate des 1-4-Naphtochinons.

Methylamidonaphtochinon, $CH_3NH \cdot C_{10}H_5O_2$. Entsteht beim Zusammenbringen von überschüssigem essigsaurem Methylamin mit 1-4-Naphtochinon in wässrig alkoholischer Lösung (990). — Hellrothe, glänzende Nadeln; Schmp. 232°.

Dimethylamidonaphtochinon, $(CH_3)_2N \cdot C_{10}H_5O_2$. Durch Stehenlassen von 1-4-Naphtochinon mit essigsaurem Dimethylamin in wässrig alkoholischer Lösung (990). — Rothe Nadeln; Schmp. 118°.

Aethylamidonaphtochinon, $C_2H\ NH \cdot C_{10}H_5O_2$. Aus 1-4-Naphtochinon und Aethylaminacetat (990). — Hellrothe Nadeln; Schmp. 139—140°. Sublimirt unzersetzt.

1-4-Naphtochinonanilid, $C_6H_5NH \cdot C_{10}H_5O_2$. Entsteht durch Einwirkung von Anilin auf 1-4-Naphtochinon in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (991); ferner beim Stehen einer alkoholischen, mit Anilin versetzten Lösung von 1-4-Dioxynaphtalin an der Luft (990) und beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Anilin in Eisessiglösung (991). — Rothe, glänzende Nadeln; Schmp. 190 bis 191°. In heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin fast nicht, in kalter Natronlauge nicht löslich. In alkoholischem Kali mit Purpurfarbe löslich. Mit verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure und Alkohol gekocht spaltet es sich in Oxynaphtochinon und Anilin. Durch Reduction entsteht ein farbloser,

unbeständiger Körper. Kalte rauchende Salpetersäure wirkt substituirend auf den Benzolkern.

1-4-Naphtochinon-p-Bromanilid, $(BrC_6H_4\cdot NH)C_{10}H_5O_2$. Aus 1-4-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon und p-Bromanilin; ferner durch längeres Kochen von Bromnaphtochinon-Bromanilid mit concentrirtem alkoholischem Kali (992). — Rothe Nadeln; Schmp. 266—269°. Wird durch Säuren oder Alkalien in Oxynaphtochinon und p-Bromanilin gespalten.

1-4-Naphtochinon-m-Nitranilid, $(NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH.)C_{10}H_5O_2$. Aus 1-4-Naphtochinon und m-Nitranilin in alkoholischer Lösung (992). — Rothe Nadeln; Schmp. oberhalb 270°.

1-4-Naphtochinon-p-Nitranilid. Aus 1-4-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon und p-Nitranilin. Ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure oder rauchender Salpetersäure auf die alkoholische Lösung von 1-4-Naphtochinonanilid (992). — Flache, rothe Nadeln (aus Toluol oder Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure zerlegt in Oxynaphtochinon und p-Nitranilin. Reduction mit Schwefelammonium führt zu

1-4-Naphtochinon-p-Amidoanilid, $(NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH)C_{10}H_5O_2$. — Feine, rothe Nadeln; Schmp. 175—177° (992).

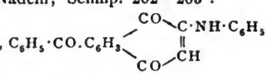
1-4-Naphtochinonäthylanilid, $(C_2H_5)(C_6H_5)N\cdot C_{10}H_5O_2$. Entsteht beim Erhitzen von 2 Thln. 1-4-Naphtochinon mit 3 Thln. Aethylanilin und 5 Thln. Eisessig. Daneben entsteht ein Körper $C_{20}H_{10}O_4$ (Dinaphtyldichinon?) (859). — Dunkelviolette Nadeln; Schmp. 155°. — Durch Zusatz von salzsäurehaltigem Aether zu der ätherischen Lösung fällt ein Chlorhydrat $C_{18}H_{15}NO_2\cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln; Schmp. 225—230°.

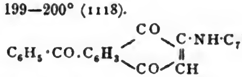
Diphenylamidonaphtochinon, $(C_6H_5)_2N\cdot C_{10}H_5O_2$ (?). Durch Erwärmen von 1-4-Naphtochinon mit Diphenylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (990). — Violettschwarze Nadeln; Schmp. 164°. —

Acetylderivat $C_{22}H_{16}NO_2(C_2H_3O)$. Schmp. 172—173°.

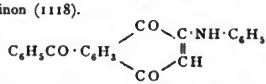
1-4-Naphtochinon-o-Toluid, $C_7H_7\cdot NH\cdot C_{10}H_5O_2$. Aus o-Toluidin und 1-4-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon (859). — Hellrothe Nadeln; Schmelzpunkt 140—142°.

1-4-Naphtochinon-p-Toluid, $C_7H_7\cdot NH\cdot C_{10}H_5O_2$. Analog dargestellt mit p-Toluidin (859, 990); ferner durch Erhitzen von 1-2-Naphtochinon-p-Toluid mit Eisessig auf 150° (859). — Rothe Nadeln; Schmp. 202—203°.

1-Benzoyl-1'-4'-naphtochinonanilid,  .—Feine, hellrothe oder stärkere, dunkelrothe Nädelchen; Schmp. 199—200° (1118).

1-Benzoyl-1'-4'-naphtochinon-p-Toluid, 

Dunkelrothe Nädelchen; Schmp. 196—197°. Toluid sowohl wie das vorhergehende Anilid sind mit tiefvioletter Farbe in verdünntem Alkali, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, löslich. Beim Kochen der Lösung entsteht Benzoyloxynaphtochinon (1118).

2-Benzoyl-1'-4'-naphtochinonanilid,  .

Dunkelrothe, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig); Schmp. 209—210°. In Alkohol fast unlöslich.

1-4-Naphtochinonhydrazid = Benzolazo-α-naphtol,

$$C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\begin{cases}OH & (1)\\ N_2\cdot C_6H_5 & (4)\end{cases} \text{ oder: } C_{10}H_6\begin{cases}=O & (1)\\ =N_2H\cdot C_6H_5 & (4)\end{cases}.$$

Entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin (in 15 Thln. Wasser gelöst) auf 1-4-Naphtochinon, welches in Eisessig suspendirt ist (1115).

Es ist identisch mit Benzolazo-α-naphtol und entsteht daher auch aus Diazobenzolsalzen und α-Naphtol. — Kleine, dunkle Nadeln mit blauem, metallischem Reflex (aus Alkohol). Krystallisirt aus Benzol in flachen Nadeln oder Blättern, welche im durchfallenden Lichte roth erscheinen und schönen Metallglanz zeigen; Schmp. 206°. In heissem Eisessig leicht, in heissem Alkohol und heissem Benzol weniger leicht löslich. Es reagirt einerseits wie ein Phenol und bildet Metallsalze und Aether, andererseits kann es sich auch mit Säuren zu gut charakterisirten, leidlich beständigen Verbindungen vereinigen. In kohlensaurem Natron, Ammoniak und Barytwasser ist es mit rothbrauner Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht, in concentrirter Alkalilauge nicht löslich. Das Barytsalz wird durch Kohlensäure zerlegt. Die Alkalisalze geben mit Blei-, Kupfer-,Quecksilber- und Zinksalzen rothbraune Niederschläge, mit salpetersaurem Silber eine dunkelviolette, sich rasch schwärzende Fällung.

Methyläther. Aus dem Na-Salze durch Jodmethyl. — Zu Körnern vereinigte, braune Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 83°.

Aethyläther. Bräunlichgelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 99—100°.

Salzsaures, bromwasserstoffsaures und schwefelsaures Salz bilden bläuliche oder grünliche Nadeln von schönem Metallglanz. Sie werden von Wasser, Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht zerlegt. Bei Gegenwart freier Säure sind sie beständig.

1-4-Naphtochinon-o-Tolylhydrazid = o-Toluolazo-α-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O = C_{10}H_6\begin{cases}OH & (1)\\ N:N\cdot C_7H_7 & (4)\end{cases}$. Bildet sich durch Einwirkung von α-Naphtol auf schwefelsaures-o-Diazotoluol und aus 1-4-Naphtochinon durch salzsaures o-Tolylhydrazin (1150). — Rothe, glänzende Krystallnadeln; Schmp. 144 bis 146°. In Eisessig, Alkohol, Benzol leicht löslich, weniger löslich in Ligroin. Mit Salpetersäure entsteht Dinitro-α-naphtol.

Methyläther. Rothbraune Nadeln mit schönem Goldglanz. Schmp. 93°.

Aethyläther. Rothe, blättrige Krystalle (aus heissem Alkohol). Dicke, dunklere Nadeln (aus Methylalkohol oder Benzol-Alkohol); Schmp. 94°.

1-4-Naphtochinon-p-Tolylhydrazid = p-Toluolazo-α-naphtol $C_{10}H\begin{cases}OH & (1)\\ N:N\cdot C_7H_7 & (4)\end{cases}$. Entsteht aus p-Diazotoluol und α-Naphtol, sowie durch Einwirkung von salzsaurem p-Tolylhydrazin auf 1-4-Naphtochinon (1150). — Dunkelrothe, metallglänzende Flittern; Schmp. 208°. In Aceton, heissem Nitrobenzol, Anilin leicht, in Alkohol, Eisessig, Benzol schwer löslich. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich auf; beim Erwärmen mit Barytwasser geht es rasch in eine unlösliche Verbindung über. Mit Salpetersäure entsteht Dinitro-α-naphtol (Schmp. 139°).

Mit Mineralsäuren entstehen Salze, welche durch Wasser nur langsam, durch Alkohol oder Essigsäure rasch zersetzt werden.

Methyläther. Tiefrothe Krystalle; Schmp. 103—104°.

Aethyläther. Schmp. 126—127°.

Acetylverbindung. Gelbliche Nadeln (aus Ligroin); Schmp. 101—102°.

Methylamidochlornaphtochinon, $CH_3NH\cdot C_{10}H_4ClO_2$. Entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf Dichlornaphtochinon in alkoholischer Lösung (993.). — Röthlichgelbe Nadeln; Schmp. 150°.

Dimethylamidochlornaphtochinon, $(CH_3)_2N\cdot C_{10}H_4ClO_2$. Aus Dichlornaphtochinon und Dimethylamin (993). — Scharlachrothe Nadeln; Schmp. 85°.

Aethylamidochlornaphtochinon, $C_2H_5NH\cdot C_{10}H_4ClO_2$. Aus Dichlornaphtochinon und Aethylamin (993). — Bräunlichviolette Nadeln; Schmelzpunkt 110°.

Chornaphtochinonanilide, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. a-Derivat. Aus 2-3-1-4-Dichlornaphtochinon (994) oder Chlornaphtochinon (Schmp. 117°) (974, 995) durch Einwirkung von Anilin in alkoholicher Lösung. — Kupferrothe Nadeln; Schmp. 202°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht das Nitrosoproduct $C_6H_5N(NO) \cdot C_{10}H_4ClO_2$ (996). — Gelbe Nadeln oder Blätter; Schmp. 126°. Beim Erhitzen desselben mit Eisessig entsteht Chlornaphtochinon-p-Nitranilid; mit verdünnter Natronlauge Oxynaphtochinonanilid.

b-Derivat. Aus Dichlornaphtochinon (Schmp. 149°) mit Anilin und Alkohol (872). — Dunkelrothviolette Kryställchen, die sich zu einer metallglänzenden Masse zusammenpressen; Schmp. 155°.

c-Derivat. Aus Dichlornaphtochinon (Schmp. 173—174°) durch Anilin (871). — Granatrothe Nadeln; Schmp. 183--185°.

Chloranilidonaphtochinonanilid, $C_{10}H_4 \begin{cases} O & (1) \\ NH \cdot C_6H_5 & (2) \\ Cl & (3) \\ N \cdot C_6H_5 & (4) \end{cases}$

Aus Pentachlorketohydronaphtalin durch überschüssiges Anilin in Eisessiglösung (974). — Tiefrothe, stark glänzende Nadeln; Schmp. 157°. — $(C_{22}H_{15}Cl\ N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schwarzviolette, metallisch glänzende Blättchen. Durch Kochen der alkoholischen Lösung des Anilids mit Salzsäure entsteht unter Anilinabspaltung das Chloranilidonaphtochinon.

Chlornaphtochinon-p-Bromanilid, $Br.C_6H_4NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Aus Dichlornaphtochinon und p-Bromanilin in Eisessig bei 170—180°, sowie durch Bromiren von Chlornaphtochinonanilid in Schwefelkohlenstoff (993.) — Kirschroth; Schmp. 262°.

Chlornaphtochinon-m-Nitranilid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Bildet sich aus Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin (993). — Gelbrothe Nadeln; Schmp. 245°.

Chlornaphtochinon-p-Nitranilid. Aus Dichlornaphtochinon und p-Nitranilin, aus Chlornaphtochinonanilid durch Nitriren mit Salpetersäure in Eisessiglösung und beim Erhitzen des Nitrosochlornaphtochinonanilids mit Eisessig (993, 996). — Ziegelrothe Nadeln; Schmp. 282°.

Chlornaphtochinon-o-Toluide, $C_7H_7.NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$.

a-Derivat. Aus 2-3-1-4-Dichlornaphtochinon und o-Toluidin (993). — Kupferroth, metallglänzend; Schmp. 152°.

b-Derivat. Aus Dichlornaphtochinon (Schmp. 149°) und o-Toluidin (872). — Schmp. 175°.

Chlornaphtochinon-p-Toluide, $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$.

a-Derivat. Aus 2-3-1-4-Dichlornaphtochinon und p-Toluidin (993). — Carmoisinrothe, metallglänzende Prismen; Schmp. 196°.

b-Derivat. Aus Dichlornaphtochinon (Schmp. 149°) und p-Toluidin (872). — Schmelzpunkt 164°.

Chlornaphtochinonbrom-o-Toluid, $C_7H_6Br \cdot NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Durch Bromiren von Chlornaphtochinon-o-Toluid (993). — Kirschroth; Schmp. 212°.

Chlornaphtochinonbrom-p-Toluid, $C_7H_6Br \cdot NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Durch Bromiren von Chlornaphtochinon-p-Toluid (993). — Kirschrothe Nädelchen; Schmp. 185°.

Chlornaphtochinonnitro-o-Toluid, $C_7H_6(NO_2)NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Durch Nitriren von Chlornaphtochinon-o-Toluid (993). — Ziegelroth; Schmp. 230°.

Chlornaphtochinonnitro-p-Toluid, $C_7H_6(NO_2)NH \cdot C_{10}H_4ClO_2$. Durch Nitriren von Chlornaphtochinon-p-Toluid (993). — Ziegelrothe Nadeln; Schmp. 236—240°.

Dichlornaphtochinonanilid, $C_6H_5NH \cdot C_{10}H_3Cl_2O_2$. Aus Trichlornaphtochinon durch Anilin (997). — Rothviolette Blätter; Schmp. 228°. Sublimirt ziemlich schwer.

Tetrachlornaphtochinonanilid, $C_6Cl_4 \begin{matrix} \diagup CO - C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad \Vert \\ \diagdown CO - CH \end{matrix}$. Aus β-Pentachlornaphtochinon durch Anilin (976). — Glänzende, dunkelrothe Blättchen; Schmp. 240°.

Bromnaphtochinonanilid,

$$C_6H_5NH \cdot C_{10}H_4BrO_2 = C_6H_4 \begin{cases} CO - CBr \\ \quad\quad\quad \| \\ CO - C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}.$$

Entsteht aus Bromoxynaphtochinon durch Anilin (992) und aus Bromnaphtochinon (Schmp. 200—201°) durch Anilin und Eisessig (899). — Rubinrothe Prismen; Schmp. 167°. Alkali spaltet schon in der Kälte in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

Durch Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung auf 2-3-1-4 Dibromnaphtochinon entsteht ein Bromnaphtochinonanilid, welchem gleiche Struktur, wie dem vorhergehenden zugeschrieben wird (860). — Rothe, metallglänzende Blättchen; Schmp. 194°. Kalilauge wirkt in der Kälte nicht ein. Beim Kochen damit oder mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Anilin und Bromoxynaphtochinon (Schm. 201—202°.)

Bromnaphtochinon-p-Bromanilid, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_{10}H_4BrO_2$. Entsteht durch Bromirung von 1-4-Naphtochinonanilid und aus Bromoxynaphtochinon durch p-Bromanilin in kochendem Eisessig (992). — Tiefrothe, glänzende Nadeln; Schmp. 240—245°. Beim Kochen mit Natronlauge oder alkoholischer Schwefelsäure zerfällt es in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Kochen mit alkoholischer concentrirter Kalilauge führt in Naphtochinonbromanilid über.

Oxynaphtochinonanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)O_2$. Bildet sich durch Kochen von Nitrosochlornaphtochinonanilid mit verdünntem Alkali (996.) — Indigblaue, metallglänzende Nädelchen; Schmp. 210°.

Derivate des 1-2-Naphtochinons.

Bei der Einwirkung von Methylamin auf Dichlornaphtochinon oder Trichlordiketohydronaphtalin in alkoholicher Lösung entsteht ein

Chlormethylamido-1-2-naphtochinon, $C_{10}H_4 \begin{cases} O & (1) \\ OH & (2) \\ Cl & (3) \\ N \cdot CH_3 & (4) \end{cases}$. (1000). —

Rothe, metallglänzende Schuppen; Schmp. 200°.

1-2-Naphtochinonanilid, Anilido-1-2-naphtochinon,

$C_{10}H_4 \begin{cases} O & (1) \\ OH & (2) \\ H & (3) \\ N \cdot C_6H_5 & (4) \end{cases}$. Bildet sich durch Versetzen von 1 Thl. 1-2-Naphtochinon mit concentrirter alkoholicher Lösung von $1\frac{1}{2}$ Thln. Anilin. Beim Stehen der Mischung an der Luft scheiden sich neue Mengen des Anilids aus, indem das zunächst gebildete Hydronaphtochinon wieder in Chinon übergeht und dann auf das Anilin einwirkt (991, 998). Es entsteht ferner aus 1-Dichlor-2-ketonaphtalin und aus 1-1-4-Trichlor-2-ketonaphtalin durch Anilin in alkoholischer Lösung (1163).

Rothe, metallglänzende Nadeln; Schmp. 245—250°. Zum Theil unzersetzt sublimirend. In Wasser nicht, in heissem Alkohol, Benzol und Toluol schwer, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich. Aus der Lösung in concentrirten Mineralsäuren wird es durch Wasser unverändert gefällt. Im Gegensatz zu dem isomeren Derivat des 1-4-Naphtochinons ist es in kaltem Alkali löslich. Aus dieser Lösung sind durch Umsetzung die andern Salze darstellbar. Von schwefliger Säure wird es nicht, von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium wird es leicht zu farblosen Verbindungen reducirt, die sich leicht wieder oxydiren. Beim Kochen mit Salzsäure oder alkoholischer Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Bromäthyl und bei Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz spaltet sich

das 1·2-Naphtochinonanilid in Anilin und Oxy·1-4-naphtochinon. Da beim Kochen des letzteren mit Anilin in Eisessiglösung sich 1·4-Naphtochinonanilid bildet, so entsteht dieses auch direkt bei längerem Kochen des 1-2-Naphtochinonanilids mit Eisessig. Bei weiterer Einwirkung von Anilin auf das 1-2-Anilid in essigsaurer Lösung bildet sich Naphtochinondianilid. Brom und Salpetersäure wirken substituirend auf den Anilinrest.

Alkalisalze harzig, in Wasser leicht löslich, nicht in überschüssigem Alkali. — $Ag.C_{16}H_{10}NO_2$. Braunrother Niederschlag. — $Ba A^*_2$ und $Ca \cdot A^*_2$. Dunkelrothe, schwer lösliche Nadeln.

Die Aether entstehen durch Einwirkung von Bromalkylen auf das Silbersalz oder auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes (999). Dieselben sind gegen Alkali beständig; beim Kochen mit Essigsäure entsteht Naphtochinondianilid und etwas 1-4-Monoanilid. — Methyläther, $C_{16}H_{10}NO_2 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln; Schmp. 150—151°. — Aethyläther, $C_{16}H_{10}NO_2 \cdot C_2H_5$. Rothe Prismen; Schmp. 104° — Propyläther; Schmp. 103—104°. — Isopropyläther; Schmp. 99—100°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-2-Naphtochinonanilid bei Gegenwart von Alkohol entsteht ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, eine Verbindung des Nitrosonaphtochinonanilids mit Alkohol, welche beim Erwärmen oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig unter Abgabe von Alkohol in

Nitrosonaphtochinonanilid, $C_{16}H_{10}(NO)NO_2$, übergeht. Letzteres bildet sich auch direkt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtochinonanilid bei Gegenwart von Alkohol und Essigsäure (999)· — Rothe Nadeln; Schmp. ca. 245°. In kohlensaurem Natron und in Ammoniak unlöslich. Aetzende Alkalien führen in einen gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$ (?) über, Schmp. 217°. Durch Reductionsmittel, wie Kaliumbisulfit, entsteht aus Nitrosonaphtochinonanilid das

Amidonaphtochinonanilid, $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$ (?). Dem Indigo ähnliches blaues Pulver. — Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$. Goldgelbe Blätter; Schmp. 215°. Durch Salpetersäure entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$ (?). Schmp. ca. 275°.

Nitronaphtochinonanilid, $C_{16}H_{10}N_2O_4$. Aus Nitro-1-2-naphtochinon durch Anilin. Daneben entsteht Nitrotetrahydronaphtochinonanilid (1001, 1002). — Rothe, glänzende Nadeln; Schmp. 253°.

Nitrotetrahydronaphtochinonanilid, $C_{16}H_{14}N_2O_4$. Entsteht nebenher bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers. — Gelbe Nadeln; Schmp. 186°.

Nitronaphtochinon-p-Bromanilid, $C_{16}H_9BrN_2O_4$. Aus Nitro-1-2-naphtochinon und p-Bromanilin (1002). — Roth; Schmp. 245—246°.

Anilidonaphtochinonanil, Naphtochinondianilid,

$$C_{10}H_4\begin{cases}O & (1)\\ NH\cdot C_6H_5 & (2)\\ H & (3)\\ N\cdot C_6H_5 & (4)\end{cases}$$. Entsteht durch Kochen von 1-2-Naphtochinon mit überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung (neben Monoanilid); ferner durch Einwirkung von Anilin auf 1-2-Naphtochinonanilid und dessen Aether (1003), auf Oximidonaphtol (1003), salzsaures Diimidonaphtol (1004, 1003), die Aether des Oxynaphtochinons (1005), auf 1-2-Naphtochinonoxim (1006, 1007), 2-1-Naphtochinonoxim und 1-4-Naphtochinonoxim (1007). Durch Einwirkung von Anilin auf Dibrom-α-naphtol (1008), Trichlorketonaphtalin (974); 1-Dichlor-2-ketonaphtalin und 1-1-4-Trichlor-2-ketonaphtalin (1163); aus Benzol-azo-α-naphtol mit Anilin und salzsaurem Anilin, aus Benzol-azo-α-naphtylamin, Nitrosophenyl-α-naphtylamin, Benzol-azo-äthyl- und phenyl-α-naphtylamin und aus p-Chlorbenzol-

azo-α-naphtol mit Anilin (1009). Bei diesen Darstellungsweisen bildet sich als Nebenprodukt ein Körper vom Schmp. 191° von unbekannter Constitution (1009).

Lange, biegsame, rothe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 187° (corr.) In kaltem Alkohol schwer, in Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, heissem Alkohol leichter löslich. In concentrirten Säuren mit violetter Farbe löslich; das Acetat wird durch Wasser zersetzt. Beständig gegen kochendes Alkali. Alkoholische Schwefelsäure zerlegt langsam beim Kochen unter Bildung von Oxynaphtochinon (1009). Mit alkoholischer Salzsäure spaltet es sich bei 150° in 1-4-Naphtochinonanilid und Anilin, bei 180° entsteht Oxynaphtochinon. Zinkstaub reducirt zu Anilin und Naphtalin (1009). Es verhält sich wie eine schwache einsäurige Base.

$C_{22}H_{16}N_2O \cdot HCl$. Goldgrüne Krystalle, in Alkohol mit violetter Farbe löslich. — $(C_{22}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ und $(C_{22}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2ZnCl_2$. — $C_{22}H_{16}N_2O \cdot HJ$. Schwarze Nädelchen. — $C_{22}H_{16}N_2O \cdot H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend (1003, 1004, 1007).

Chloranilidonaphtochinonanilid, $C_{10}H_4\begin{cases} O & (1) \\ NH \cdot C_6H_5 & (2) \\ Cl & (3) \\ N \cdot C_6H_5 & (4) \end{cases}$. Durch Einwirkung von Anilin auf Pentachlorketohydronaphtalin (974). — Glänzende, tiefrothe Nadeln (aus heissem Benzol); Schmp. 157°. In Alkohol und Eisessig schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure entsteht Chloranilidonaphtochinon. Es bildet blauschwarze Salze, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. — $(C_{22}H_{15}ClN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schwarzviolette, metallisch glänzende Blättchen.

Dichloranilidonaphtochinonanilid, $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O$. Durch Schmelzen einer Mischung von p-Chloranilin und salzsaurem p-Chloranilin mit 1-4- oder 1-2-Naphtochinonoxim, sowie mit Benzolazo-α-naphtol (1009). — Rothe, verfilzte Nadeln; Schmp. 217—218°.

Dibromanilidonaphtochinonanilid, $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$. Aus 1-4- und 2-1-Naphtochinonoxim durch Schmelzen mit p-Bromanilin und salzsaurem p-Bromanilin (1009). — Rothe, verfilzte Nadeln; Schmp. 235°.

p-Dinitroanilidonaphtochinonanilid, $C_{22}H_{14}(NO_2)_2N_2O$. Aus Anilidonaphtochinonanilid und Salpeterschwefelsäure, sowie aus Naphtochinonoxim und p-Nitranilin (1007). — Rothbraun, krystallinisch; Schmp. 143°. In Natronlauge löslich.

Anilidonitronaphtochinonanilid, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO - CNH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \\ C \text{———} CNO_2 \\ \| \\ N \cdot C_6H_5 \end{array}\right.$. Entsteht aus 4-3-Chlornitro-1-2-naphtochinon durch Anilin (1162). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen; Schmp. 249—250°. In Alkali unlöslich. Besitzt schwach basische Eigenschaften.

1-2-Naphtochinonäthylanilid, $(C_2H_5)(C_6H_5)N \cdot C_{10}H_5O_2$. Aus 1-2-Naphtochinon und Aethylanilin in alkoholischer Lösung (859). — Dunkelrothe Nadeln. Schmp. 165°.

1-2-Naphtochinon-o-Toluid, $C_{10}H_5\begin{cases} O \\ OH \\ N \cdot C_7H_7 \end{cases}$. Aus 1-2-Naphtochinon und o-Toluidin (859). — Feine, rothe Nadeln; Schmp. 240°. Bei 150° gegen Eisessig beständig.

1-2-Naphtochinon-p-Toluid, $C_{17}H_{13}NO_2$. Aus 1-2-Naphtochinon und p-Toluidin in alkoholischer Lösung (859). — Rothe, grünlich glänzende Nadeln; Schmp. 246°. Mit Eisessig auf 150° erhitzt, lagert es sich um in 1-4-Naphtochinon-p-Toluid.

Methyläther, $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot CH_3$; Schmp. 150°. — Aethyläther. Schmp. 135 bis 137°. — Propyläther. Schmp. 137—139° (1010).

Salpetrige Säure liefert bei der Einwirkung auf 1-2-Naphtochinontoluid (1010) eine Nitrosoverbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_6$. Rothe Nadeln. — Durch Reduction derselben entsteht ein blauer Körper, $C_{34}H_{26}N_4O_4$, welcher durch Oxydation mit Salpetersäure in einen gelbrothen Körper, $C_{34}H_{22}N_4O_4$, Schmp. 260—265°, übergeht.

Nitro-1-2-naphtochinon-o-toluid, $C_{10}H_4(NO_2)(OH)O \cdot N \cdot C_7H_7$. Aus Nitro-1-2-naphtochinon und o-Toluidin (1002). — Rothe Krystalle; Schmp. 240°.

Nitro-1-2-naphtochinon-p-toluid. Rothe Krystalle; Schmp. 241° (1002).

Toluidonaphtochinon-p-Toluid, Naphtochinondi-p-Toluid $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O\\NH \cdot C_7H_7\\H\\N \cdot C_7H_7\end{matrix}\right.$. Entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf salzsaures Diimidonaphtol (1004, 1011), auf Dibrom-α-naphtol (1008), und auf die drei isomeren Naphtochinonoxime (1006, 1007). — Orangefarbene Nadeln; Schmp. 183°.

$C_{24}H_{20}N_2O \cdot HCl$. Krystallpulver, in Alkohol mit violetter Farbe löslich. — Pikrat. Blaues Krystallpulver.

Cumidonaphtochinon-ψ-cumidid (1007). Schmp. 181°.

Naphtochinondi-α-naphtalid, $C_{30}H_{20}N_2O = C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O\\NH \cdot C_{10}H_7\\N \cdot C_{10}H_7\end{matrix}\right.$. Aus Naphtochinonoxim und α-Naphtylamin (1007). — Schmp. 178°.

Naphtochinondi-β-naphtalid, $C_{30}H_{20}N_2O$. Aus Dibrom-α-naphtol und β-Naphtylamin (1008). — Dunkelrothe Nadeln; Schmp. 246—247°.

Dinaphtyldichinontetranilid, $C_{20}H_6O_2(NH \cdot C_6H_5)_4$. Beim Kochen von Dinaphtyldichinon mit Anilin und Alkohol (neben 1-2-Naphtochinondianilid) (1012). — Dunkelrothe, metallglänzende Blätter; Schmp. 248—250°. — $C_{44}H_{30}N_4O_2 \cdot 2HCl$. Nadeln.

1-2-Naphtochinonhydrazid, $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup\!\!=O \quad (1)\\ \diagdown\!\!=N_2H \cdot C_6H_5 \ (2)\end{matrix}$. Bildet sich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf 1-2-Naphtochinon (1115). Ist nicht mit Benzolazo-β-Naphtol identisch. — Lange, tiefrothe Nadeln; Schmp. 138°. In heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. Verbindet sich, im Gegensatz zu dem Derivat des 1-4-Naphtochinons, weder mit Basen noch mit Säuren. In verdünntem Alkali und verdünnten Säuren ist es in geringer Menge, aber unverändert löslich; ebenso in concentrirter Schwefelsäure, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Zinnchlorür reducirt zu 2-1-Amidonaphtol. Mit Salpetersäure entsteht Dinitro-α-naphtol (1115, 1150).

1-2-Naphtochinon-o-tolylhydrazid, $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup\!\!=O\\ \diagdown\!\!=N_2H \cdot C_7H_7\end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung einer concentrirten wässrigen Lösung von o-Tolylhydrazin auf in Essigsäure vertheiltes 1-2-Naphtochinon (1150). — Rothe, goldig glänzende Blättchen; Schmp. 156°.

Von dem isomeren o-Toluolazo-β-naphtol unterscheidet es sich dadurch, dass es in verdünnter Natronlauge reichlicher löslich ist und mit Säuren weniger leicht Salze bildet, als jenes. Zinnchlorür reducirt leicht zu 2-1-Amidonaphtol. Mit Brom in essigsaurer Lösung entsteht ein Dibromid $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) liefert Dinitro-α-naphtol (1150).

1-2-Naphtochinon-p-tolylhydrazid. Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und 1-2-Naphtochinon (1150). — Feine, glänzende, hochrothe Nadeln; Schmp. 145°. In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Verhält sich gegen Reagentien wie das isomere Orthoderivat.

16. Alkohole.

α-Naphtobenzylalkohol, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. s. pag. 464.

β-Naphtobenzylalkohol s. pag. 465.

Phenyl-α-naphtylcarbinol, $C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenyl-a-naphtylketon (1054). — Warzen; Schmp. 86·5°. Destillirt oberhalb 360°.

Phenyldi-α-naphtylcarbinol, $(C_{10}H_7)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$. Durch Kochen von Phenylnaphtylpinakolin mit alkoholischem Kali (neben Benzaldehyd). (1056). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenyldinaphtylmethan.

Trinaphtylcarbinol, $(C_{10}H_7)_3C(OH)$ s. pag. 473.

Phenylnaphtylpinakon, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$. Entsteht neben Phenylnaphtylcarbinol durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung auf Phenyl-α-naphtylketon (1054). — Nadeln; Schmp. 61°.

Dinaphtylenglykol, $C_{22}H_{14}O_2$. Bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf β-Naphtol entsteht neben β-Oxynaphtaldehyd und mehreren noch nicht näher untersuchten Substanzen ein Dinaphtylenglykol (1069). — Krystallinisch. In Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig wenig, in Aether und Ligroin etwas mehr löslich. In Wasser und Alkali nicht löslich. Verbindet sich direkt mit Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Isodinaphtyl. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Dinaphtylenglykol oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor bildet sich durch Wasserabspaltung der

Aether $C_{22}H_{12}O$. Derselbe kann auch aus dem Chlorhydrin oder Bromhydrin durch Kochen mit Alkohol oder Einwirkung von Zink und Essigsäure dargestellt werden. — Nadeln; Schmp. 198·5°. — Addirt bei 150° Bromwasserstoff unter Bildung des Bromhydrins.

Das Diacetat, $C_{22}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$ entsteht aus dem Dinaphtylenglykol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Seideglänzende, bei 192·5° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrin, $C_{22}H_{12}(OH)Cl \cdot HCl + 3H_2O$. Durch Erhitzen von Dinaphtylenglykol mit 15—20 Thln. rauchender Salzsäure auf 150—160°. — Nadeln, der Chromsäure ähnl· Beim Lösen in Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{13}ClO + C_2H_4O_2$. …essig

Bromhydrin, $C_{22}H_{12}(OH)Br \cdot HBr + 3H_2O$. — Metallisch grüne Blättchen. M· analoge Verbindung wie das Chlorhydrin.

Jodhydrin, $C_{22}H_{12}(OH)J$. — Grünlichbraunes Krystallpulver.

Bei Eintröpfelnlassen von Brom in die Lösung von Dinaphtylenglykol …chwefelkohlenstoff entsteht ein Bromid, $C_{22}H_{13}OBr_3$. — Orangerothe Blättchen.

Mononitrat, $C_{22}H_{12}(OH)(O \cdot NO_2)$, und Dinitrat, $C_{22}H_{12}$(… $O_2)_2$, entstehen durch Erhitzen des Glykols mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·2).

Sulfat, $C_{22}H_{12}(OH)(O \cdot SO_3H)$.

Die Säureester des Dinaphtylenglykols lösen sich beim …chen mit Alkohol mit tiefrother Farbe auf; nach kurzer Zeit tritt aber Entfärbung ein unt… …bscheidung des Aethers (Anhydrids) $C_{22}H_{12}O$. Beim Kochen der Ester mit alkoholis… …n Kali entsteht der Aethyläther, $C_{22}H_{12}(OH)(O \cdot C_2H_5)$. — Schmp. 144°.

Durch Einwirkung von alkoholischem Amm…iak auf das Bromhydrin entsteht eine Base $C_{22}H_{12}(OH)NH_2$. — Glänzend… …adeln, die sich oberhalb 200° zersetzen ohne zu schmelzen.

Aus dem Einwirkungsprodukte v… Chloroform und Alkali auf β-Naphtol ist ferner isolirt worden ein

Alkohol $C_{22}H_{14}O$. Der…elbe bildet sich auch beim Kochen des Chlor- oder Bromhydrins

des Dinaphtylenglykols mit Zinkstaub und Essigsäure (1069). — Seideglänzende Nadeln, die sich gegen 260° zersetzen ohne zu schmelzen. — Acetat, $C_{22}H_{13}(C_2H_3O_2)$. Krystalle.

17. Monocarbonsäuren.

α-Naphtoësäure, $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$. Bildet sich durch Verseifen von α-Naphtonitril mit Salzsäure (921) oder mit Alkali (922, 923), beim Schmelzen von α-naphtalinsulfonsaurem Natron mit Natriumformiat (924) und als Aethylester beim Erhitzen von α-Bromnaphtalin und Chlorkohlensäureester mit 1 % Natriumamalgam auf 105—110° (925). Ferner entsteht sie als Amid durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (926, 927).

Zu ihrer Darstellung wird das rohe, durch Fraktioniren gereinigte α-Naphtonitril verwendet und dieses entweder durch Erhitzen mit dem gleichen Volumen roher concentrirter Salzsäure auf 200° zerlegt (921) oder besser durch Erhitzen von je 12 Grm. Nitril mit 7·5 Grm. Natron und 55 Cbcm. Alkohol (von 90 %) auf 160° (922, 923).

Bei Verwendung eines Gemisches von α- und β-Naphtonitril können die beiden gleichzeitig entstehenden Naphtoësäuren vermittelst ihrer Kalksalze getrennt werden, indem das Kalksalz der β-Säure schwerer löslich ist (928, 929).

Eigenschaften, Umwandlungen. Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 160°; Siedep. gegen 300°. In kaltem Wasser kaum, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich (922, 930, 931). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure; beim Erhitzen mit Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid entsteht α-β-Dinaphtylketon; beim Erhitzen mit Benzol und Phosphorpentoxyd auf 200—220° bildet sich Dinaphtylketon und α-Naphtylphenylketon (932). — Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert Phtalsäure (929), Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab eine kleine Menge einer bei 156° schmelzenden, sehr schwer löslichen Säure (933).

Salze. $Ag \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2$. Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag. — $Ba \cdot A^*_2 + 4H_2O$ (im Vacuum getrocknet) Nadeln; verliert sein Wasser bei 110°. — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Nadeln. In Wasser von 15° 1 : 93 löslich. Bei der Destillation desselben mit ameisensaurem Kalk entsteht viel Naphtalin, aber kein Aldehyd (930, 922, 934, 935).

Aethylester, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Aus dem Chlorid durch absoluten Alkohol (930). Flüssig; Siedep. 309° (corrg.)

Naphtoylchlorid, $C_{10}H_7COCl$. Entsteht durch Erhitzen von 4 Thln. α-Naphtoësäure mit 5 Thln. PCl_5. — Erstarrt bei niederer Temperatur. Siedep. 297·5° (930).

Naphtoylcyanid, $C_{10}H_7CO \cdot CN$. Entsteht durch 10stündiges Erhitzen von Naphtoylchlorid mit etwas mehr als der theoretischen Menge Quecksilbercyanid auf dem Wasserbade. Man setzt dann Wasser hinzu, zieht das Naphtoylcyanid mit Aether aus und reinigt es durch Destillation unter vermindertem Druck (921). — Gelbe Nadeln (aus Aether); Schmp. 101°, Siedep. 230° bei 85 Millim. Druck. Kochendes Wasser und Alkalien spalten in α-Naphtoësäure und Cyanwasserstoff; kalter, mit Salzsäure gesättigter Eisessig giebt in der Kälte α-Naphtylglyoxylsäureamid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (921). Mit Ammoniak entsteht Naphtoësäureamid.

α-Naphtoësäureanhydrid, $(C_{10}H_7 \cdot CO)_2O$. Aus entwässertem naphtoësaurem Kalk und Naphtoylchlorid bei [illegible]40° (930). — Kleine, prismatische Krystalle (aus Benzol); Schmp. 145°. In Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether und Benzol ziemlich leicht löslich.

α-Naphtoësäureamid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid durch Ammoniak und aus dem Cyanid durch Lösen in alkoholischem Natron und Fällen mit Wasser (930, 928). — Feine Nadeln oder atlasglänzende, grosse Tafeln;

Schmp. 204°. In Alkohol und Wasser sehr schwer löslich. Längeres Kochen mit Natron regenerirt α-Naphtoësäure (936, 937, 923).

α-Naphtoëthiamid, $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$. Aus α-Naphtonitril durch Schwefelammonium (930). — Krystalle; Schmp. 126°. Mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht Menaphtylamin, daneben etwas Naphtonitril.

Anilid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Chlorid und Anilin in alkoholischer Lösung (930). — Seideglänzende Krystallmasse; Schmp. 160°. In Alkohol leicht löslich.

Naphtalid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. — Krystallinisch; Schmp. 244°.

α-Naphtylhydroxamsäure, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH(OH)$.

Dargestellt durch Uebergiessen von 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin mit 8—10 Thln. Wasser unter Zusatz von so viel Natriumcarbonat, als zur vollständigen Bindung der Chlorwasserstoffsäure nöthig, und Eingiessen von 1 Mol. α-Naphtoylchlorid. Das ausgeschiedene, weisse Pulver wird mit Aether gewaschen, um Naphtoësäure zu entfernen, und dann aus Alkohol um krystallisirt (938). —

Glänzende Blätter; Schmp. 186—187° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Benzol, Aether und wenig in siedendem Wasser. Letztere Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefweinrothe Farbe. Alkalien erzeugen daraus α-Naphtylamin:

$$C_{10}H_7CO \cdot NH \cdot OH + 2\,KOH = C_{10}H_7NH_2 + K_2CO_3 + H_2O.$$

Mit α-Naphtoylchlorid entstehen s. Dinaphtylharnstoff und Dinaphtylhydroxamsäure.

α-α-Dinaphtylhydroxamsäure, $(C_{10}H_7CO)_2N(OH)$. Entsteht aus 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 4 Mol. Naphtoylchlorid und 3 Mol. Natriumcarbonat (938). Wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vom Mononaphtylprodukt gereinigt. — Nadeln; Schmp. 150°. In Benzol und Aether ziemlich löslich, etwas in kochendem Wasser; mit Eisenchlorid keine merkliche Färbung. — $(C_{10}H_7 \cdot CO)_2NOK$. Nadeln. Leicht zersetzlich.

α-Naphtonitril, Naphtylcyanid, $C_{10}H_7 \cdot CN$. Entsteht durch Destillation von α-naphtalinsulfonsaurem Salz mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (922), beim Destilliren von α-Bromnaphtalin über ein erhitztes Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sand (941), beim Glühen von Naphtalin mit Cyanquecksilber und beim Durchleiten von Naphtalindampf mit Cyangas durch ein glühendes Rohr, durch Erhitzen von α-Bromnaphtalin mit Cyansilber oder Cyanblei oder von α-Jodnaphtalin mit Cyansilber auf 350° (941). Aus α-Dinaphtylthioharnstoff durch Erhitzen mit Kupferpulver (940), aus α-Trinaphtylphosphat durch Destillation mit Cyankalium oder Ferrocyankalium (942). Ferner durch Erhitzen von Formyl-α-naphtalid mit concentrirter Salzsäure (930) oder mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (939) und aus α-Naphtylamin durch salpetrige Säure und Kupfercyanür (923, 943).

Darstellung. Man destillirt ein Gemenge von 2 Thln. entwässertem gelbem Blutlaugensalz mit 3 Thln. trocknem α-naphtalinsulfonsaurem Natron aus eisernen Röhren oder flachen kupfernen Retorten, wäscht das Destillat mit Wasser und reinigt es durch Fractioniren. Hat man ein Gemisch von α- und β-Sulfonsäure angewendet, so kann man die beiden Nitrile durch Krystallisation aus Alkohol trennen, worin das β-Naphtonitril schwerer löslich ist (944).

Atlasglänzende, breite Nadeln (aus Ligroin); Schmp. 37°; Siedep. 298° (corrg.) Scheint bei erschöpfender Chlorirung mit $SbCl_5$ ein Hexachlornaphtonitril zu liefern (945). Bei der Reduction mit Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung entsteht einerseits Tetrahydronaphtobenzylamin, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2NH_2$, andererseits Blausäure und Naphtalin, welch letzteres sofort in Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$, übergeht. Daneben findet durch das gebildete Natriumalkoholat in ge-

ringem Maasse eine Verseifung des Nitrils zu α-Naphtoësäure und Ammoniak statt (107). Concentrirte Salpetersäure liefert in der Siedehitze je nach der Dauer der Einwirkung ein Gemenge von Mononitronaphtonitril und Mononitronaphtoësäure (946).

α-Naphtamidoxim, $C_{10}H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N(OH)}{\diagdown NH_2}$. Entsteht aus α-Naphtonitril durch salzsaures Hydroxylamin unter Zusatz von Soda (947). — Grosse Blätter (aus schwachem Alkohol); Schmelzpunkt 148—149°. In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Aus letzterem wird es durch Zusatz von Ligroin gefällt. In Alkalien kaum, in Säuren leicht löslich. — $C_{11}H_{10}N_2O \cdot HCl$. Nadeln; Schmp. 160°. — $(C_{11}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Acetylderivat. Schmp. 129° (1015).

α-Naphtazoximäthenyl, $C_{10}H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N\,O}{\diagdown N} \!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown}{\diagup}\! C \cdot CH_3$. Aus Naphtamidoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (947). — Nadeln; Schmp. 36°. Mit Wasserdampf etwas flüchtig.

α-Naphtoyl-α-naphtamidoxim, $C_{10}H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N(OH)}{\diagdown NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7}$. Bildet sich aus 1 Mol. α-Naphtamidoxim und 1 Mol. α-Naphtoylchlorid neben sehr viel Naphtoësäure (947). — Kleine Nädeln; Schmp. 228°. Fast unlöslich in Salzsäure.

Diphenyl-α-naphtenylamidin, α-Naphtylmethenyldiphenyldiamin, α-Naphtenyldiphenyldiamin, $C_{10}H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \cdot C_6H_5}{\diagdown NH \cdot C_6H_5}$. Aus 3 Mol. Naphtoësäure mit 6 Mol. Anilin und 2 Mol. PCl_3 (921). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 183·5°.

α-Naphtoisonitril, α-Naphtylcarbylamin, $C_{10}H_7 \cdot NC$. Entsteht aus α-Naphtylamin durch Chloroform und Kalilauge (948). — Fast amorph. Geruch nach Isonitril nicht stark, aber anhaftend. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

α-Naphtalinaldehyd, $C_{10}H_7.CHO$. Entsteht durch Oxydation von α-Naphtobenzylalkohol mit Chromsäuremischung (1063). — Zähflüssiges Oel von schwach aromatischem Geruch; Siedep. 291·6° (corrig.) — $C_{10}H_7 \cdot CH \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown SO_3Na}$. Glänzende Blättchen.

Phenylhydrazinverbindung. Blätter; Schmp. 185°.

Im Kern substituirte α-Naphtoësäuren.

1-4′-Chlornaphtoësäure, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2H$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf α-Naphtoësäure in Eisessiglösung bei Gegenwart von Jod (949), aus dem zugehörigen Nitril durch Verseifung (949) und aus Amido-α-naphtoësäure (Schmp. 198—199°) durch salpetrige Säure und Kupferchlorür (950). — Glänzende Nadeln; Schmp. 245°. Sublimirt. In Alkohol leicht, in Benzol und Eisessig schwer löslich.

$Ca \cdot (C_{10}H_6ClCO_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1:116 in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. — Aethyläther, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Quadratische Tafeln (aus Alkohol); Schmp. 42° (949). — Amid, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CONH_2$. Durch mehrstündiges Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali (1175). Blätter oder Tafeln; Schmp. 239°.

1-4′-Chlornaphtonitril, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CN$. Durch Einleiten von Chlor in die mit etwas Jod versetzte Lösung von α-Naphtonitril in Schwefelkohlenstoff (949, 1175). Farblose Nadeln (bei Anwendung von Eisessig statt CS_2, sonst gelb); Schmp. 145°. Auch das gelbe Chlornitril liefert bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure ganz farblose Chlornaphtoësäure.

1-1'-Chlornaphtoësäure. Aus 1-1'-Amidonaphtoësäure durch Diazotirung und Einwirkung von Kupferchlorür, sowie in geringer Menge beim Chloriren von α-Naphtoësäure in Eisessig (1175). — Schuppen (aus verd. Alkohol); Schmp. 167°. Sublimirt in tafelförmigen Krystallen.

$Ca\cdot(C_{10}H_6Cl\cdot CO_2)_2 + 2H_2O$. Harte, tafelförmige Nadeln. In ca. 42 Thln. kaltem Wasser löslich.

Aethylester, $C_{10}H_6Cl\cdot CO_2C_2H_5$. Harte, lange Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 50°.

2-1-Chlornaphtoësäure. Entsteht aus 2-1-Chlornaphtotrichlorid durch die Feuchtigkeit der Luft (1168). — Krystalle (aus Wasser); Schmp. 152—153°. In Alkohol und Aether leicht löslich; bei 100° in 126 Thln. Wasser, bei 20° in etwa 1000 Thln. Wasser löslich. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht α-Naphtoësäure.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Blei- und Silbersalzen Fällungen. — Natronsalz. Glänzende Blättchen. — Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$. In 75 Thln. heissem und 150 Thln. kaltem Wasser löslich.

Methylester, $C_{10}H_6(Cl)COOCH_3$. Weisse, breite Prismen (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung); Schmp. 50°.

1-4-1'-Dichlornaphtoësäure, $C_{10}H_5Cl_2\cdot CO_2H$. Entsteht durch Chloriren von 1-1'-Chlornaphtoësäure in Eisessiglösung bei Gegenwart von Jod, durch Chloriren von α-Naphtoësäure unter den gleichen Bedingungen und aus 4-1-1'-Chloramidonaphtoësäure durch die SANDMEYER'sche Reaktion (1175). — Krystallschuppen; Schmp. 186—187°.

$Ca\cdot(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2 + 2H_2O$. Farblose Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Aethylester, $C_{10}H_5Cl_2\cdot CO_2C_2H_5$. Feine Nadeln; Schmp. 61°.

Beim erschöpfenden Chloriren von α-Naphtoësäure in heisser Eisessiglösung scheinen Zwei Trichlornaphtoësäuren vom Schmp. 163—164° resp. 282° zu entstehen (1175).

1-4'-Bromnaphtoësäure, $C_{10}H_6\cdot Br\cdot CO_2H$. Entsteht durch Verseifen des zugehörigen Nitrils mit alkoholischem Natron bei 140°, durch Einwirkung von Brom auf α-naphtoësaures Silber, durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit der theoretischen Menge Brom und etwas Wasser auf 150—160° und beim Versetzen einer heissen conc. Lösung von α-Naphtoësäure in Eisessig mit der äquivalenten Menge Brom (952, 953, 1175). — Feine Nadeln; Schmp. 246°. Sublimirt. In siedendem Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether, Eisessig in der Kälte wenig, in Benzol leicht löslich. —

$K\cdot C_{10}H_6BrCO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph. — $Ag\cdot A^*$. Flockiger Niederschlag. — $Ba\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser von 21° 1:59 löslich. — $CaA^*_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Körner. In Wasser von 20° 1:66·5 löslich.

Amid, $C_{10}H_6Br\cdot CO\cdot NH_2$. Breite Nadeln; Schmp. 240—241° (952).

Aethylester, $C_{10}H_6BrCO_2\cdot C_2H_5$. Farblose Tafeln; Schmp. 48—49°.

1-4'-Bromnaphtonitril, $C_{10}H_6\cdot Br\cdot CN$. Aus α-Naphtonitril durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung (952). — Feine Nadeln von aromatischem Geruch; Schmp. 147°. Beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht 1-4'-Bromnaphtamid, beim Erhitzen damit auf 140—150° 1-4'-Bromnaphtoësäure.

Tetrabrom-α-naphtoësäure, $C_{10}H_3\cdot Br_4\cdot CO_2H$. Bildet sich durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit 4—5 Mol. Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350° (952). — Kleine, körnige Krystalle (aus Eisessig); sublimirt in feinen Nadeln; Schmp. 239°. In heissem Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Eisessig leicht, in kaltem Benzol fast nicht löslich. —

$Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$. Weisses Pulver, in Wasser unlöslich.

Sulfo-α-naphtoësäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)(CO_2H)$. Bei der Einwirkung von

schwach rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtoësäure bei einer Temperatur von 60—70° entstehen drei Monosulfonsäuren, als [α-], [β-] und [γ-] bezeichnet, welche durch die verschiedene Lösung der neutralen und sauren Bariumsalze getrennt werden können (934, 954).

[α-] Sulfonsäure. Wohl ausgebildete Prismen; Schmp. 235° unter Zersetzung. In Wasser leicht löslich, nicht zerfliesslich. Bei der Kalischmelze entsteht α-Oxynaphtoësäure (Schmp. 234—237°). Beide Substituenten in α-Stellung.

$K_2 \cdot C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Dünne Tafeln. — $Ba \cdot C_{11}H_6SO_5 + 4H_2O$. Monokline Krystalle. Ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, leichter löslich als das neutrale Salz. — $Ca \cdot C_{11}H_6SO_5 + 3H_2O$. Dünne Blättchen.

[β-] Sulfonsäure. Krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Schmp. 218 bis 222° unter Zersetzung. Schmelzen mit Kali giebt β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 245—247°). SO_3H Gruppe in β-Stellung.

K-Salz krystallinisch, zerfliesslich. — $Ba \cdot C_{11}H_6SO_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, dicke Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich, aber leichter als das neutrale Salz der [α-] Säure. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Weiche Warzen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

[γ-] Sulfonsäure. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser; Schmp. 182 bis 185°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht [γ-] Oxynaphtoësäure (Schmp. 186 bis 187°).

$K_2 \cdot C_{11}H_6SO_5$. Nadeln (aus absol. Alkohol), zerfliesslich. — $Ba \cdot C_{11}H_6SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch, ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + H_2O$. Aus der Lösung des neutralen Salzes durch Salzsäure gefällt. Warzen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

α-Naphtonitrilsulfonsäure, $C_{10}H_6(CN)SO_3H$. Aus α-Naphtonitril durch Chlorsulfonsäure in Schwefelkohlenstofflösung (955). — Krystalle.

$Ba(C_{10}H_6 \cdot CN \cdot SO_3)_2$. Dünne Tafeln.

Nitro-α-naphtoësäuren, $C_{10}H_6(NO_2)(CO_2H)$.

Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein Gemenge von α-Naphtoësäure und Salpeter (956), sowie bei der Nitrirung von α-Naphtoësäure in heisser Eisessiglösung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure entstehen neben α-Nitronaphtalin zwei isomere Mononitrosäuren [1-1'- und 1-4'-]. Beim Erkalten krystallisirt zunächst die 1-4'-Säure aus; durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser fällt ein Gemenge beider Säuren, die sich durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol trennen lassen (957, 1175).

Peri-nitronaphtoësäure. Harte Prismen (aus Alkohol); Schmp. 215°. In warmem Alkohol und Eisessig leicht, in der Kälte schwer, in Aether und Benzol noch weniger löslich. In siedendem Wasser ziemlich löslich, in kaltem 1:259. — Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·3) entsteht 1-1'-Dinitronaphtalin, mit Salpeterschwefelsäure bilden sich [β-] Trinitronaphtalin und Trinitronaphtoësäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht v-Nitrophtalsäure (958); zuweilen soll dabei eine Oxyphtalsäure entstehen. Reduction mit ammoniakalischer Eisenoxydullösung liefert Naphtostyril, das Anhydrid der Periamidonaphtoësäure; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung bildet sich Chlornaphtostyril. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140—150° liefert Dichlornaphtostyril (953, 1175). Bromwasserstoffsäure erzeugt Dibromnaphtostyril, Schmp. 265° (1175).

Na Salz. Gelbe Tafeln, sehr leicht löslich. — $Ba(C_{10}H_6NO_2 \cdot CO_2)_2 + 6H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ca \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Gelbe, langgestreckte Tafeln. In kaltem Wasser 1:160 löslich. — $Pb \cdot A^*_2 + H_2O$. Gelbe, prismatische Krystalle. In Wasser schwerer löslich als das Ca Salz (957).

Aethylester, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Ag Salz durch Jodäthyl (957). — Harte, octaëdrische Krystalle; Schmp. 68—69°.

Amid, $C_{10}H_6(NO_2)CO \cdot NH_2$. Beim Erwärmen von α-Naphtamid mit conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1·42) unter Zusatz von etwas rauchender Säure (959). — Feine Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 280°. In Alkohol sehr schwer löslich. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° giebt Dichlornaphtostyril (Schmp. 264—265°).

1·4'-Nitronaphtoësäure. Entsteht, ausser in der bereits angegebenen Weise, auch durch Verseifung seines Nitrils (960) und durch Nitrirung des α-Naphtamids (1175). — Feine Nadeln; Schmp. 241—242°. Durch Sublimation bilden sich prachtvoll glänzende Flitter. In heissem Alkohol und Eisessig leicht, etwas schwerer in Aether und Chloroform, noch schwieriger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin, spurenweise löslich in Wasser, 1:4820 (960, 957). Reduction mit ammoniakalischer Eisenoxydullösung giebt Amidonaphtoësäure. Mit Salpetersäure entsteht 1·4'-Dinitronaphtalin (Schmp. 218°).

$K \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot CO_2 + H_2O$. Glasglänzende, sehr regelmässige Krystalle oder Krusten. — $Na \cdot A^* + 5H_2O$. Feine, gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Ag Salz. Amorpher Niederschlag. — $Ba \cdot A^*_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb \cdot A^*_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. (960, 1175).

Methylester, $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln; Schmp. 109—110°.

Aethylester. Lange, feine Nadeln; Schmp. 93°.

Isopropylester. Glänzende Kryställchen; Schmp. 101·5° (957, 960).

1·4'-Nitronaphtonitril, $C_{10}H_6(NO_2)CN$. Rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von conc. und rother rauchender Salpetersäure wirkt auf α-Naphtonitril so ein, dass zunächst Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt, dann in einer zeitlich späteren Phase die Cyangruppe in Carboxyl übergeführt wird.

Bei der Einwirkung von 20 Grm. α-Naphtonitril auf 50 Ccm. rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) und 200 Ccm. conc. Säure (spec. Gew. 1·3) und darauf folgendes Fällen mit Wasser erhält man als Hauptprodukt das 1·4'-Nitronaphtonitril (Schmp. 205°), daneben ein bei 152—153° schmelzendes Isomeres (946).

Feine Nadeln; Schmp. 205°. Schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Alkoholisches und wässriges Kali wirken auf die Nitrogruppe ein; conc. Salzsäure verseift glatt beim Erhitzen auf 150—160°.

Eine dritte

Nitro-α-naphtoësäure (?) entsteht durch Verseifung des bei 152—153° schmelzenden Nitronaphtonitrils. — Sublimirt in langen Nadeln; Schmp. 255° (960).

Nach Ekstrand ist es nicht unmöglich, dass diese nicht analysirte Säure eine Dinitro-α-naphtoësäure und identisch mit der vom Schmp. 263—265° ist (949).

Chlornitronaphtoësäure, $C_{10}H_5(Cl)(NO_2)(CO_2H)[CO_2:NO_2:Cl = 1:1':4']$. Durch Nitriren von 1·4'-Monochlor-α-naphtoësäure (Schmp. 245°) (950, 1175). — Prismatische Nadeln; Schmp. 224—225°. Reduction führt zu Chloramido-α-naphtoid (Schmp. 270°) (950). Erhitzen mit rother rauchender Salpetersäure giebt 1·1'-4-Dinitrochlornaphtalin.

$Ca(C_{10}H_5 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 + 3H_2O$. Feine, farblose Nadeln.

Aethylester, $C_{10}H_5 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Tafeln; Schmp. 121°.

Chlornitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 227° entsteht durch Nitriren von 1·1'-Chlornaphtoësäure (1175). — Breite Prismen. — Aethylester. Weissgelbe Schuppen; Schmp. 84°.

Dichlormononitro-α-naphtoësäure, $C_{10}H_4(Cl_2)(NO_2)(CO_2H)$. Durch Nitriren von 1-4-4'-Dichlornaphtoësäure (1175). — Krystallkrusten; Schmp. 165°.

Bromnitronaphtoësäure, $C_{10}H_5Br(NO_2)(CO_2H) \cdot (CO_2:NO_2:Br = 1:$

1':4'). Aus Brom-α-Naphhtoësäure durch Nitriren (953, 1175). — Gelbliche Prismen; Schmp. 260°. Reduction giebt Bromnnaphtostyril (Schmp. 257°).

1-1'-4-Dinitronaphtoësäre, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$. Entsteht durch Lösen von α-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure (949), sowie bei gelindem Erwärmen von 1-4'-Nitronaphtoësäure und rauchender Salpetersäure neben zwei isomeren Säuren und 1-4-Dinitronaphtalin (959).

Kleine Prismen oder Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 263—265°. In warmem Alkohol und Eisessig leicht, in Aether und Benzol schwer, in heissem Wasser etwas löslich. Sublimirbar. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure entsteht Perinaphtylendiamin und Kohlensäure (938).

$Na\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2 + 6H_2O$. Gelbe, prismatische Nadeln. — $Ba\cdot A^*_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Körnige Aggregate von gelben, kleinen Prismen. — $Ca\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Weiche Nadeln. In kaltem Wasser 1:138 löslich, in warmem ziemlich leicht löslich. — Aethylester, $C_{10}H_5(NO_2)_2COO\cdot C_2H_5$. Aus dem Ag Salz durch Jodäthyl (949). — Feine Nadeln; Schmelzpunkt 143° (1175).

Durch Einwirkung von Schwefelammonium oder Zinnoxydulkalium auf 1-1'-Dinitro-α-naphtoësäure entsteht ein Körper $C_{22}H_{18}N_6SO_6$ (?). Pulver mit bräunlichem Metallglanz (959, 947, 1175).

Eine Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 215° entsteht neben der bereits erwähnten beim Nitriren von 1-4'-Nitronaphtoësäure (959). — Seideglänzende Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). In Alkohol, Eisessig und warmem Aether leicht, in Benzol und Ligroin schwer oder kaum, in kochendem Wasser etwas löslich. Mit Schwefelammonium entsteht eine Nitroamidonaphtoësäure.

Natriumsalz. In Wasser schwer löslich. — Aethylester, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Einleiten von Salzsäure. — Nadeln, Schmp. 137°.

1-4-1'-Dinitro-α-naphtoësäure. Entsteht in geringer Menge neben den beiden bereits erwähnten isomeren Säuren beim Nitriren von 1-4'-Nitronaphtoësäure (947, 1175). — Tiefgelbe, rhombische Krystalle, Schmp. 218°. Sehr leicht löslich in Alkohol, auch etwas in heissem Wasser. Reduction mit Zinn und Salsäure liefert ein Amidonaphtostyril. —

$Ca\cdot[C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2]_2 + 7H_2O$. Dünne, breite, gelbe, glänzende Nadeln. — Aethylester, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus dem Ag Salz durch Jodmethyl. — Harte, gelbe Nadeln; Schmp. 129°.

Trinitronaphtoësäure, $C_{10}H_4(NO_2)_3\cdot CO_2H$. Durch Eintragen von 1-1'-Nitronaphtoësäure (Schmp. 215°) in Salpeterschwefelsäure (953, 1175). — Braune Nadeln; Schmp. 283°.

$Ca\cdot[C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2]_2 + 5H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in braunen Blättern oder Nadeln, die beim Trocknen fast farblos werden. — Aethylester, $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$ Braune Prismen (aus Akolhol); Schmp. 131°.

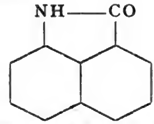
Trinitronaphtoësäure. Aus 1-1-'4-Dinitronaphtoësäure durch Salpeterschwefelsäure (959, 1175). — Nadeln; Schmp. 236°. — Aethylester. Nadeln; Schmp. 191°.

Trinitronaphtoësäure. Aus 1-1'-4-Dinitronaphtoësäure durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, neben der vorigen Verbindung (959, 1175). — Harte, kubische Krystalle; Schmp. 293°. — Aethylester. Nadeln; Schmp. 150°.

Periamidonaphtoësäure, $C_{10}H_6(NH_2)(CO_2H)$. Entsteht durch Lösen ihres Anhydrids (Naphtostyril) in siedender Natronlauge und scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure zur erkalteten Lösung als salzsaure Amidonaphtoësäure ab, welche bei längerer Berührung mit Wasser in das Anhydrid übergeht. Geschieht der Zusatz von Salzsäure zur heissen Lösung, so scheidet sich wieder Naphtostyril ab. Essigsäure fällt freie Amidonaphtoësäure in kleinen Nadeln. Durch Diazotirung, Einwirkung von Kupfercyanür und Verseifung mit Kali entsteht Naphtalsäure (590).

Das Calciumsalz bildet Aggregate von feinen Nadeln (1150).

Naphtostyril, Amido-α-Naphtoid,

$C_{11}H_7NO =$ 

Entsteht durch Versetzen von 1-1'-Nitronaphtoësäure in concentrirter ammoniakalischer Lösung mit Eisenvitriollösung so lange, als der sich bildende Niederschlag noch nach einigem Stehen sich rostbraun färbt. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich das Naphtostyril in violett gefärbten Nadeln ab (957). Statt von reiner Perinitronaphtoësäure auszugehen, kann man auch das nicht weiter gereinigte Produkt der Nitrirung von α-Naphtoësäure anwenden. Das nach der Oxydation mit ammoniakalischer Eisenoxydullösung erhaltene Filtrat scheidet nach Zusatz von Salzsäure ein Gemenge der beiden salzsauren Amidonaphtoësäuren aus. Kocht man nach hinreichendem Wasserzusatz auf, so scheidet sich beim Erkalten des Naphtostyril in strohgelben, feinen Nadeln aus (590).

Vielleicht ist der durch Reduction einer Nitro-α-naphtoësäure erhaltene und als Amidonaphtoësäureanhydrid angesprochene Körper vom Schmp. 174° mit Naphtostyril identisch (1173).

Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 180—181°. Sublimirbar. In heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. In siedender Natronlauge löslich unter Bildung von 1-1'-Amidonaphtoësäure.

Acetylnaphtostyril, $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO \cdot CH_3}$. Aus Naphtostyril durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (953). — Haarfeine Nadeln; Schmp. 125°.

Benzoylnaphtostyril, $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{N - CO \cdot C_6H_5}$. Aus Naphtostyril und Benzoylchlorid (1175). — Farblose Nadeln; Schmp. 170°. Löst sich in schwacher Natronlauge unter Bildung von Benzoylamidonaphtoësäure.

α-Naphtoylnaphtostyril, $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{N - CO \cdot C_{10}H_7(\alpha)}$. Körner oder Nadeln; Schmelzpunkt 150°.

β-Naphtoylnaphtostyril. Nadeln; Schmp. 197—198°. (1175).

1-4'-Amidonaphtoësäure. Aus 1-4'-Nitronaphtoësäure durch Reduktion mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung (957, 1175). — Nadeln;. Schmp. 211 bis 212°. Löslich in Alkohol, etwas in siedendem Wasser, wenig löslich in Aether. Mit salpetriger Säure entsteht ein Körper $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$ (?); unter verschiedenen Bedingungen scheinen verschiedene Körper zu entstehen (959). Bei der Einwirkung von Chlor auf die Eisessiglösung der Säure bildet sich Dichlornaphtochinon-α-carbonsäure (1175).

$Ca \cdot [C_{10}H_6(NH_2)CO_2]_2 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot CO_2H)HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot CO_2H)NHO_3$ und $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot CO_2H)_2H_2SO_4$. Nadeln (961, 1175).

Acetylamido-α-naphtoësäure, $C_{10}H_6(NH \cdot C_2H_3O)(CO_2H)$. Mikroskopische Nadeln; Schmp. oberhalb 280°.

Nitroacetamido-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5(NO_2)(NH \cdot C_2H_3O)(CO_2H)$. Weisslichgelbe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 259° (1175).

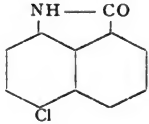
Chloramido-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5Cl \cdot NH_2 \cdot CO_2H$. Bildet sich durch Reduction der bei 227° schmelzenden Chlornitro-α-naphtoësäure mit Ferrrosulfat in ammoniakalischer Lösung (1175). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), die bei 210° zu schmelzen beginnen, dann aber erst bei 285° vollständig geschmolzen sind.

Chlorhydrat. Lange, harte Nadeln.

Chloramidonaphthoësäure, $C_{10}H_5Cl \cdot NH_2 \cdot CO_2H$ $(CO_2:NH_2:Cl = 1:$

1′:4′). Aus der entsprechenden Chlornitronaphtoësäure durch Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak (950). — Beim Erwärmen mit Alkohol giebt sie Wasser ab unter Bildung von

Chloramido-α-naphtoid, Chlornaphtostyril, $C_{11}H_6ClNO =$



Goldgelbe Nadeln; Schmp, 270°.

Dichlornaphtostyril, $C_{10}H_4Cl_2{<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Chlor auf Naphtostyril bei Gegenwart von Wasser, sowie durch Erhitzen von 1-1′-Nitronaphtoësäure mit rauchender Salzsäure auf 140—150° (953, 1175). — Goldgelbe Nadeln; Schmp. 264—265°.

Bromnaphtostyril, $C_{10}H_5Br{<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$ (CO:NH:Br = 1:1′:4′). Durch Reduktion von Bromnitronaphtoësäure mit ammoniakalischer Eisenoxydullösung (953). — Braune Nadeln; Schmp. 257°.

Dibromnaphtostyril, $C_{10}H_4Br_2{<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$. Aus Naphtostyril durch Brom und Wasser bei 100° (953), durch Einwirkung von Brom auf die mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung von Naphtostyril. Ferner aus 1-1′-Nitronaphtoësäure durch HBr bei 160—170° (1175). — Goldgelbe Nadeln. Schmp. 268—270°. Sublimirbar. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das

Acetylderivat, $C_{10}H_4Br_2{<}\begin{matrix}N\cdot C_2H_3O\\|\\CO\end{matrix}$. — Gelbe Nadeln; Schmp. 185°.

Nitronaphtostyril, $C_{10}H_5NO_2{<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$. Durch Nitriren von Naphtostyril in Eisessiglösung entstehen zwei isomere Mononitrokörper vom Schmp. circa 235° und circa 300° (1175). Letzterem kommt die Constitution 1-4-4′- zu.

Dinitronaphtostyril, $C_{10}H_4(NO_2)_2{<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$. Aus Nitronaphtostyril, Schmelzpunkt 300°, oder Naphtostyril durch Nitrirung. — Krystalle; Schmp. über 290°. Vielleicht ist damit ein aus Dibromnaphtostyril durch rauchende Salpetersäure erhaltenes Produkt identisch (1175).

1-4-4′-Amidonaphtostyril, $C_{10}H_5(NH_2){<}\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$. Aus der zugehörigen Dinitro-α-naphtoësäure durch Zinn und Salzsäure (947) und aus Nitronaphtostyril (Schmp. 300°) durch das gleiche Reagens (1175). — Rothe, breite Nadeln; Schmp. 239—240°. — Das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 290° liegt.

Nitroamido-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5(NO_2)(NH_2)(CO_2H)$. Aus Dinitro-α-naphtoësäure (Schmp. 215°) durch Schwefelammonium (959, 1175). — Mikroskopische, gelbe Nadeln; Schmp. gegen 110°.

Naphtostyrilchinon, $C_{10}H_4O_2\langle{}^{NH}_{CO}\rangle$. Bildet sich durch Einwirkung von Chromsäure auf Naphtostyril in Eisessig (1175). — Lange, rothe Nadeln (aus Eisessig); Schmelzpunkt gegen 278°. In Alkali mit braunrother Farbe löslich. Mit o-Toluylendiamin entsteht ein Chinoxalin. Salpetersäure, spec. Gew. 1·3, liefert ein Mononitroderivat, Schmp. gegen 285°.

Zwei isomere Körper von der Zusammensetzung des Diäthylamidonaphtoylchlorids, $C_{10}H_6[N(C_2H_5)_2]\cdot COCl$ sollen durch Einwirkung von Phosgen auf die Benzollösung von Diäthyl-α-naphtylamin entstehen. Die eine Substanz schmilzt bei 70°, die andere bei 225°. Erhitzen mit der äquivalenten Menge Diäthylnaphtylamin liefert Hexäthyltriamido-Dinaphtylnaphtalin, Schmp. 130° (962, vergl. 1133).

β-Naphtoësäure, Isonaphtoësäure, $C_{10}H_7\cdot CO_2H$.

Bildet sich bei der Oxydation von β-Methylnaphtalin oder β-Naphtylchlorid- oder Bromid (963, 964), durch Erhitzen von β-naphtalinsulfonsaurem Natron mit ameisensaurem Natron (965) und durch Verseifen des β-Naphtonitrils mit Kali (935). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 185°; Siedepunkt oberhalb 300°. In Ligroin und heissem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Glühen mit Baryt zerfällt sie in Naphtalin und Kohlensäure. Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid auf 200—220° liefert β-Naphtylphenylketon; mit Naphtalin und Phosphorpentoxyd entsteht β-β-Dinaphtylketon (932). Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt zu Phtalsäure.

Salze. $K\cdot C_{10}H_7\cdot CO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Fettglänzende Blättchen (aus Wasser) oder seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich. — $Na\cdot A^* + \frac{1}{2}H_2O$. Täfelchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — $Ag\cdot A^*$. Flockiger Niederschlag. — $Ba\cdot A^*_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser von 15° 1:1400 löslich. — $Ca\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser von 15° 1:1800 löslich. — $Mg\cdot A^*_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nädelchen, schwer löslich. —

Methylester, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. — Blättchen von fruchtähnlichem Geruch; Schmelzpunkt 77°; Siedep. circa 290° (966).

Aethylester, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. — Oel von schwachem Geruch, in der Kälte krystallisirend; Siedep. 308—309°.

Naphtoylchlorid, $C_{10}H_7\cdot COCl$. Schmp. 43°. Siedep. 304—306° (966).

β-Naphtoësäureanhydrid, $(C_{10}H_7\cdot CO)_2O$. Aus α-naphtoësaurem Salz und β-Naphtoylchlorid (952). — Zu seideglänzenden Blättchen verwachsene Nadeln. Schmp. 133—134°. In heissem Benzol leicht, in siedendem Aether ziemlich leicht löslich. Kochen mit Wasser liefert β-Naphtoësäure; mit siedendem Alkohol entsteht der Aethylester.

α-β-Naphtoësäureanhydrid, $(C_{10}H_7\cdot CO)_2O$. Aus β-naphtoësaurem Salz- und β-Naphtoylchlorid (952). — Feine Nadeln; Schmp. 126°.

β-Naphtoësäureamid, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH_2$. Aus dem Chlorid durch Ammoniumcarbonat (966, 937) und durch Schmelzen der Naphtimidoäther (1016). — Farblose Täfelchen; Schmp. 192°.

Anilid, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Aus dem Chlorid durch Anilin in alkoholischer Lösung. — Blättchen; Schmp. 170°.

p-Toluid, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Nadeln; Schmp. 191°.

α-Naphtalid, $C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Nadeln; Schmp. 157°.

β-Naphtoylharnstoff, $CO\langle{}^{NH_2}_{NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7}$. Aus Naphtoylchlorid und Harnstoff (966). — Mikroskopische Nadeln; Schmp. 215°.

β-Naphthydroxamsäure, $C_{10}H_7CO\cdot NH(OH)$. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf β-Naphtoylchlorid (938). — Warzenförmige Aggregate von quadratischen Blättern; Schmp. 168°. Eisenchlorid färbt weinroth. — $K\cdot C_{11}H_8NO_2$. Nadeln oder Blätter.

β-β-Dinaphtylhydroxamsäure. $(C_{11}H_7O)_2N\cdot OH$. Wird bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers neben diesem gebildet (938). — Nadeln; Schmp. 171°. — $K\cdot C_{22}H_{14}NO_3$. Glänzende Schuppen. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht β-Naphtoësäure und symm. β-β-Dinaphtylharnstoff.

α-β-Dinaphtylhydroxamsäure. Aus β-Naphthydroxamsäure und α-Naphtoylchlorid (938). — Nadeln; Schmp. 160°.

β-Naphtonitril, $C_{10}H_7CN$. Entsteht durch Destillation von β-naphtalinsulfonsaurem Salz mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz (922, 944), aus β-Trinaphtylphosphat durch Destillation mit Cyankalium (942), aus Formyl-β-naphtalid durch Erhitzen mit Zinkstaub (939) und aus β-Diazonaphtalinchlorid durch Cyankupfer-Cyankalium (1017). — Schüppchen; Schmp. 66,5°; Siedep. 304—305° (corr.) In Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich. Liefert bei der Chlorirung mit $SbCl_5$ schliesslich Perchlorbenzol (945). Bei Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Tetrahydro-β-naphtobenzylamin, $C_{10}H_{11}\cdot CH_2NH_2$, Dihydronaphtalin, β-Naphtoësäure, Ammoniak, Blausäure und öfters β-Naphtoësäureamid (1014).

β-Naphtamidoxim, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow N\cdot OH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus β-Naphtonitril durch salzsaures Hydroxylamin und Soda (947). — Glänzende Schuppen; Schmp. 150°. — $C_{11}H_{10}N_2O\cdot HCl$. Lange Nadeln; Schmp. 178°. — Aethyläther. Schmp. 74—75°. — Acetylderivat. Schmp. 154°. — Benzoylderivat. Schmp. 179°. — Aethylidennaphtenylamidoxim. Schmp. 121—122° (1015).

β-Naphtazoximäthenyl, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow N\cdot O\searrow\\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$. Aus β-Naphtamidoxim durch 2 stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (947) oder durch Kochen von Acetylnaphtamidoxim mit Wasser (1015). — Schuppen; Schmp. 87°.

β-β-Naphtazoxim, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow N\cdot O\searrow\\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot C_{10}H_7$. Aus β-Naphtamidoxim und β-Naphtoylchlorid (947). — Nadeln oder Blätter; Schmp. 175°.

β-Naphtimidoäthyläther, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow O\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. Entsteht als Chlorhydrat beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von β-Naphtonitril in Alkohol (1016). Durch wässriges Ammoniak bildet sich daraus der freie Aether. — Oel, welches erst nach Monate langem Stehen krystallisirt. — $C_{13}H_{13}NO\cdot HCl$. Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen quantitativ in Naphtoësäureamid und Chloräthyl.

β-Naphtimidoisobutyläther, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow O\cdot C_4H_9\end{smallmatrix}$. Aus seinem salzsauren Salze durch Ammoniak (1016). — Nadeln; Schmp. 38°. — $C_{15}H_{17}NO\cdot HCl$. Durch Einleiten von HCl in die Lösung von β-Naphtonitril in Isobutylalkohol. — Krystallinisch.

β-Naphtimidoacetat, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow O\cdot C_2H_3O\end{smallmatrix}$. Aus den beiden vorhergehenden Aethern durch Essigsäureanhydrid (1016). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 150—152°.

β-Naphtenylamidin, $C_{10}H_7\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus seinem Chlorhydrat durch Natronlauge. — Oel, im Vacuum krystallisirend. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}NH_2\cdot HCl$. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren β-Naphtimidoäthyläther (1020). — Perlmutterglänzende Nadeln; Schmp. 224—226°.

β-Naphtoisonitril, β-Naphtylcarbylamin, $C_{10}H_7\cdot NC$. Aus β-Naphtylamin durch Chloroform und alkoholisches Kali (948). — Nadeln; Schmp. 54°.

β-Thionaphtoësäureamid, $C_{10}H_7\cdot CS\cdot NH_2$. Durch mehrtägiges Digeriren von β-Naphtonitril mit Schwefelammonium bei 35—40° (1017). — Gold-

gelbe, seideglänzende Nadeln; Schmp. 149°. Kochen mit Wasser spaltet in H_2S und β-Naphtonitril (1017).

β-Naphtalinaldehyd, $C_{10}H_7 \cdot CHO$. Durch Destillation eines Gemenges von β-naphtoësaurem und ameisensaurem Kalk (1018), durch Oxydation von β-Naphtylmethylchlorid resp. -bromid mit Bleinitrat (559) und durch Oxydation von Naphtylmethylalkohol mit Chromsäuremischung (1017). — Glänzende Blättchen von schwachem Geruch; Schmp. 60·5—61°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser etwas, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet fuchsinschweflige Säure und giebt mit Dimethylanilin und Chlorzink eine Leukobase, welche zu einem, dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen Farbstoff oxydirbar ist. Kaliumpermanganat oxydirt zu β-Naphtoësäure (1018). — Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Naphtylacrylsäure (1019).

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β-Naphtaldehyd entsteht

Hydronaphtamid, $(C_{10}H_7 \cdot CH)_3N_2$ (1018). — Warzenförmige Krystallaggregate; Schmp. 146—150°. Kochen mit Alkohol oder Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet in Naphtaldehyd und Ammoniak.

Im Kern substituirte β-Naphtoësäuren.

1-2-Chlornaphtoësäure, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2H$. Durch Kochen von 1-2-Chlornaphtotrichlorid mit Eisessig und etwas Wasser (1038). — Feine Nadeln (aus Benzol); Schmp. 196°. Unzersetzt flüchtig. Natriumamalgam reducirt zu β-Naphtoësäure.

$Ag \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2$. Flockiger Niederschlag. — $Ca \cdot A^*_2 + 2H_2O$. Krystalle. — Cu Salz. Blaugrün, verwittert an der Luft.

1-2Chlornaphtotrichlorid, $C_{10}H_6 \langle {Cl \atop CCl_3}$. Durch 3 stündiges Erhitzen von Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit $1\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 auf 180° (1038). — Farblose, rhomboëdrische Krystalle; Schmp. 73°. Analog dem Benzotrichlorid liefert es mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitgrün-Reaktion.

Chlor-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2H$. Durch Verseifung des zugehörigen Nitrils mit rauchender Salzsäure bei 150° (1021). — Nadeln; Schmp. 261°. — Aethylester, $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln; Schmp. 45°. — Nitril $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot CN$. Durch Chloriren von β-Naphtonitril in Eisessiglösung bei Gegenwart von Jod. — Nadeln; Schmp 138°.

Dichlor-β-naphtoësäure, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2H$. Durch Chlorirung von β-Naphtoësäure in heisser Eisessiglösung bei Anwesenheit von Chlor (949). — Nadeln; Schmp. 291°. Sublimirt.

$Ca(C_{11}H_5Cl_2O_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Aethylester, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Nadeln; Schmp. 66°.

Brom-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6 \cdot Br \cdot CO_2H$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf β-Naphtoësäure oder deren Silbersalz, sowie durch Verseifung von Brom-β-naphtonitril (952). — Sublimirt in feinen Nadeln; Schmp. 256°. In Alkohol, Aether und Eisessig wenig löslich. —

$K \cdot C_{11}H_6BrO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag \cdot A$. Flockiger Niederschlag. — $Ba \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser 1:4300 löslich. — $Ca \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Körner, 1·5000 löslich.

Brom-β-naphtonitril, $C_{10}H_6 \cdot Br \cdot CN$. Durch Bromiren von β-Naphtonitril in Schwefelkohlenstofflösung (952). — Nadeln; Schmp. 148—149°.

Tribrom-β-naphtoësäure, $C_{10}H_4 \cdot Br_3 \cdot CO_2H$. Durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit der berechneten Menge jodhaltigem Brom auf 350° (952). — Körner (aus Lösungsmitteln); sublimirt in feinen Nadeln; Schmp. 269—270°.

Alkalisalze. Blättchen, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. — $Ba \cdot (C_{11}N_4Br_3O_2)_2$. In Wasser unlösliches Pulver.

Tetrabrom-β-naphtoësäure, $C_{10}H_3 \cdot Br_4 \cdot CO_2H$. Aus β-Naphtoësäure durch Erhitzen mit 4—5 Mol. Brom und etwas Jod auf 350° (952). — Körnige Krystalle; sublimirt in feinen Nadeln; Schmp. 259 bis 260°. —

$Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

Sulfo-β-naphtoësäuren.

Bei gelindem Erwärmen von β-Naphtoësäure mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt eine

Sulfo-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6(SO_3H)(CO_2H)$, welche durch Krystallisation des sauren Bariumsalzes rein erhalten wird (1018, 954). — Krystallinisch. Schmp. 229—230°. In Wasser sehr leicht löslich. Durch Schmelzen mit Kali entsteht Oxy-β-naphtoësäure (Schmp. 210—211°.)

Neutrales Ba Salz, $Ba \cdot C_{11}H_6SO_5$. Krystallisirt entweder mit $1H_2O$ oder mit $6\frac{1}{2}H_2O$. — Saures BaSalz, $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln oder Blättchen, in kaltem Wasser fast nicht, in heissem ziemlich leicht löslich.

Beim Sulfuriren der β-Naphtoësäure entsteht in geringer Menge eine

isomere Sulfo-β-naphtoësäure (954). —

$Ba \cdot C_{11}H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystallisirt schwer. In Wasser schwerer löslich als das saure Ba Salz.

Aus dem durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf β-Naphtoësäure in siedender Eisessiglösung erhaltenen Reaktionsprodukte sind mit Sicherheit folgende drei Mononitronaphtoësäuren isolirt worden (1022):

Mononitro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6(NO_2)(CO_2H)$, Schmp. 269°. Farblose Nädelchen, in Alkohol sehr leicht löslich.

Aethylester, $C_{10}H_6(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. Gelbe Tafeln oder Blätter; Schmp. 93°.

Mononitro-β-naphtoësäure, Schmp. 288—289°. Kleine Nadeln, in Alkohol schwer löslich. —

$Na \cdot C_{10}H_6NO_2CO_2 + 2H_2O$. Grünlich gelbe Nadeln, leicht löslich. — Aethylester. Rhombische Tafeln; Schmp. 122°.

Mononitro-β-naphtoësäure, Schmp. 293°. Entsteht auch durch Verseifung ihres Nitrils (Schmp. 172—173°) (1023). — Lange, haarfeine Nadeln. Auch in siedendem Alkohol schwer löslich. Sublimirbar.

$K \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot CO_2 + H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. — $Na \cdot A^* + 2H_2O$. Dünne, goldglänzende, rhombische Tafeln. — BaA^*_2, Blättchen. — $6Ba \cdot A^*_2 + C_{11}H_7NO_4 + 24H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. — $Ca \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln.

Methylester. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 112°. — Aethylester. Schmp. 110—111°. — Isopropylester. Schmp. 75—76°.

Nitril, $C_{10}H_6(NO_2)CN$. Durch Nitriren von β-Naphtonitril (944, 1023). — Goldglänzende Krystalle; Schmp. 172—173°.

Nach älteren Angaben soll beim Nitriren von β-Naphtoësäure noch eine vierte Mononitro-β-naphtoësäure (Schmp. 220 oder 228°) entstehen (1024, 1025).

Beim Lösen von β-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitronaphtoësäuren, welche durch mechanisches Auslesen der Krystalle getrennt werden (1026).

Dinitronaphtoësäure, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$, Schmp. 226°. Feine, seideglände Nadeln.

Aethylester. Schmp. 141°.

Dinitronaphtoësäure, Schmp. 248°. Kleine, rektanguläre Prismen.

Aethylester. Schmp. 165°.

Amido-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6(NH_2)CO_2H$. Schmp. 211°. Aus Nitro-

β-naphtoësäure (Schmp. 269°) durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Zusatz von Essigsäure (1022). — Farblose Nädelchen. Wird ebenso wie die isomeren Säuren an der Luft langsam violett gefärbt.

Amido-β-naphtoësäure, Schmp. 219°. Durch Reduktion von Nitro-β-naphtoësäure (Schmp. 288—289°). — Haarfeine Nadeln (1022).

Amido-β-naphtoësäure, Schmp. 232°. Durch Reduktion von Nitro-β-naphtoësäure (Schmp. 293°). — Glänzende Schuppen (1022).

$C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl$. Lange, violette Nadeln, bei 280° noch nicht geschmolzen. — Nitrat. Grosse, bräunliche Nadeln. — Sulfat, $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2SO_4$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Kurze, lilafarbige Prismen oder Nadeln.

α-Aethylnaphtoësäure (1-4-?), $C_{10}H_6(C_2H_5)CO_2H$. Ihr Amid, $C_{10}H_6(C_2H_5)(CO \cdot NH_2)$, (Nadeln; Schmp. 166°) entsteht durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf α-Aethylnaphtalin (926). Daraus bildet sich durch Verseifung die freie Säure, welche aus Alkohol in langen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 132° krystallisirt.

Acenaphtoësäure, $CO_2H \cdot C_{10}H_5 \langle {CH_2 \atop CH_2} \rangle$. Durch Verseifung ihres Amids. Nadeln; Schmp. 217°.

Amid, $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Acenaphten und Harnstoffchlorid (926). — Blätter; Schmp. 198°.

α-Naphtylessigsäure, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Entsteht durch Erhitzen von α-Naphtoylameisensäure (Naphtylglyoxylsäure) mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 160° (921). — Lange, seideglänzende Nadeln; Schmp. 131°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Bei der Destillation mit Kalk entsteht α-Methylnaphtalin.

α-Naphtylacetamid, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid durch Ammoniak. — Nadeln; Schmp. 180—181°. Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd entseht das α-Naphtylacetonitril, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$. — Oel; Siedep. oberhalb 300°.

Durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_3 und 6 Mol. Anilin auf 3 Mol. Naphtylessigsäure entsteht das Diphenyl-α-Naphtyläthenylamidin, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C \langle {N \cdot C_6H_5 \atop NH \cdot C_6H_5}$. Nadeln; Schmelzpunkt 130·5° (921).

18. Oxymonocarbonsäuren.

1-2-Oxynaphtoësäure, [α-]Carbonaphtolsäure, $C_{10}H_6(OH)CO_2H$. Entsteht aus α-Naphtol durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium (1027, 1028), sowie durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf absolut trocknes α-Naphtolnatrium und nachheriges Erhitzen auf 130° im Autoclaven (1029, 1037). — Sternförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 187°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine blaue Färbung mit einem Stich ins Grüne. Bei langem, heftigem Kochen mit Wasser wird sie partiell in α-Naphtol und Kohlensäure gespalten. Salpetrige Säure liefert Nitroso-α-naphtol. Mit Jodwasserstoff auf 120—130° erhitzt bildet sie α-Naphtol. Salpetersäure liefert Dinitro-α-naphtol (1030). Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht Sulfobenzoësäureazo-1-2-Oxynaphtoësäure, $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H) - N_2 - C_{10}H_5(OH)CO_2H$ (1031).

$Na \cdot C_{10}H_6(OH)CO_2 + 3H_2O$. Dünne, perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). — $NH_4 \cdot A^*$. Lange Nadeln. — $Ba \cdot A^*_2$ und $Ca \cdot A^*_2$. Lange Nadeln. Schwer löslich. — Pb und Ag Salz Niederschläge (1029).

Methylester, $C_{10}H_6(OH)CO_2 \cdot CH_3$. Schmp. 78°. — Aethylester. Schmp. 49°. — Phenylester. Schmp. 96° (1029).

Acetyl-1-2-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\cdot CO\cdot CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$. Schmp. 158° (1029).

Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\cdot POCl_2\\CCl_3\end{smallmatrix}$. Entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure (1032, 1038). — Prismatische Krystalle; Schmp. 115°. Kochen mit Wasser spaltet glatt in Salzsäure, Phosphorsäure und 1-2-Oxynaphtoësäure. Nach kurzem Aufkochen mit Eisessig krystallisirt das Chlorid unverändert aus; bei längerem Kochen bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung entsteht 1-2-Oxynaphtoëphosphorsäure; bei noch längerem kräftigem Kochen damit bildet sich 1-2-Oxynaphtoësäure. Erhitzen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 auf 180° liefert Chlornaphtotrichlorid.

1-2-Oxynaphtoëphosphorsäure, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\cdot PO(OH)_2\\COOH\end{smallmatrix}$. Dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid auf 90°. Bildet sich ferner beim Stehenlassen des oben beschriebenen Chlorids über Wasser und beim Kochen desselben mit Eisessig bis zum Aufhören der HCl Entwickelung (1038). — Feine Nädelchen. Zersetzt sich in wässriger Lösung schon nach einer Stunde in 1-2-Oxynaphtoësäure und Phosphorsäure; dasselbe thun die löslichen Salze.

$Ag_3\cdot C_{11}H_6PO_6$ und $Pb_3(C_{11}H_6PO_6)_2$. Niederschläge.

Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\cdot PO(OC_2H_5)_2\\CCl_3\end{smallmatrix}$. Aus Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit 5 Mol. Alkohol in der Kälte (1038). — Glänzende Krystalle; Schmp. 63°. Beim Kochen mit Wasser entsteht Alkohol, Salzsäure, Phosphorsäure und 1-2-Oxynaphtoësäure.

Brom-1-2-oxynaphtoësäure, $C_{10}H_5Br(OH)(CO_2H)$. Schmp. 238° (1029).

m-Nitro-1-2-oxynaphtoësäure, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)CO_2H$. Schmp. 202° (1029). Mit Kalk erhitzt entsteht β-Nitro-α-naphtol.

m-Amido-1-2-oxynaphtoësäure, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)CO_2H$. Zersetzt sich vor dem Schmelzen oberhalb 200° (1029). — Acetylderivat. Schmp. 185°.

p-Amido-1-2-oxynaphtoësäure. Durch Reduktion von p-Sulfobenzolazo-1-2-oxynaphtoësäure, $C_6H_4(SO_3H)\cdot N_2\cdot C_{10}H_5(OH)CO_2H$, mit Zinn und Salzsäure (1029). Zersetzt sich vor dem Schmelzen oberhalb 200°. — Acetylderivat. Schmp. 195°.

Beide Amidosäuren liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure Diazonaphtolcarbonsäuren, $C_{10}H_5\begin{smallmatrix}-OH\\-COO\\-N=N\end{smallmatrix}\!\!>$ (1029).

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf 1-2-Oxynaphtoësäure in alkalischer Lösung und darauf folgende Reduction mit Zinnchlorür entsteht ebenfalls eine

Amidooxynaphtoësäure (1030). — Krystallpulver; Schmelzpunkt oberhalb des Zersetzungspunktes und der Thermometergrenze. Ueber 200°, besonders glatt im Salzsäurestrom, entsteht unter Kohlensäureabspaltung 1-4-Amidonaphtol.

2-1-Oxynaphtoësäure, [β-]Carbonaphtolsäure, $C_{10}H_6(OH)CO_2H$. Entsteht durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf trocknes β-Naphtolnatrium und Erhitzen im Autoclaven auf 130° (1029, 1037), sowie beim Schmelzen von β-Naphtolaldehyd mit 6 Thln. Kali neben Dinaphtol und β-Naphtol (1033). — Feine, filzige Nadeln. Schmp. 156—157° (bei raschem Erhitzen). Bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124° Kohlensäureentwickelung. Bei längerem Kochen spaltet sie sich quantitativ in Kohlensäure und β-Naphtol. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rein blau.

Die Salze sind beständiger als die freie Säure.

$NH_4\cdot C_{10}H_6(OH)CO_2$. Gelbe Nadeln. — $Ag\cdot A^*$, $Ba\cdot A^*_2$ und $Ca\cdot A^*_2$ sind von den entsprechenden Salzen der 1-2-Oxynaphtoësäure wenig verschieden.

Methylester, $C_{10}H_6(OH)CO_2CH_3$. Schmp. 76°. — Aethylester. Schmp. 55° (1029).

2-1-Oxynaphtoëphosphorsäure, $C_{10}H_6[OPO(OH)_2]COOH$. Bildet sich durch Stehenlassen seines Chlorids an feuchter Luft (1168). — Krystallisirt (aus

Aceton-Benzol) in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 156°. Sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, fast nicht in Ligroin löslich. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silber-, Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalzen Niederschläge. Die Lösung der freien Säure oder des Ammoniaksalzes in Wasser spaltet nach kurzer Zeit Phosphorsäure ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht nach wenigen Minuten quantitativ Phosphorsäure, Kohlensäure und β-Naphtol.

2-1-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl$. Entsteht durch Mischen von 1 Thl. Oxynaphtoësäure mit 1½ Thln. PCl_5 unter heftiger Salzsäureentwicklung (1168). — Atlasglänzende, weisse Nadeln (aus Ligroin); Schmp. 38°.

Diäthyläther, $C_{10}H_6[OPO(OC_2H_5)_2]COOH$. Aus dem Chlorid und absol. Alkohol (1168). — Rhomboëdrische Krystalle; Schmp. 113°. In Alkohol und Aether löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser zerlegt es sich in Kohlensäure, β-Naphtol und Alkohol.

Silbersalz des Diäthyläthers, $C_{10}C_6[OPO(OC_2H_5)_2]COOAg$. Abgestumpfte Prismen.

2-1-Oxynaphtoëphosphorsäurepentachlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)CCl_3$ (?). Scheint durch 5stündiges Erhitzen von 1 Mol. Oxynaphtoëphosphorsäure mit 1 Mol. PCl_5 auf 160° zu entstehen (1168). — Oel, welches durch die Feuchtigkeit der Luft in 2-1-Oxynaphtoëphosphorsäure übergeht.

Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Mol. 2-1-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid mit 2 Mol. PCl_5 oder von 1 Mol. 2-1-Oxynaphtoësäure mit 3 Mol. PCl_5 auf 180—190° bildet sich wahrscheinlich

2-1-Chlornaphtotrichlorid, $C_{10}H_6Cl\cdot CCl_3$. Dunkelbraunes Oel, welches durch die Feuchtigkeit der Luft in 2-1-Chlornaphtoësäure verwandelt wird (1168).

2-1-Oxynaphtaldehyd, $C_{10}H_6(OH)CHO$. Entsteht durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf β-Naphtol (1033, 1035). — Prismen; Schmelzpunkt 76°. In Wasser fast unlöslich, mit Wasserdampf wenig flüchtig. Eisenchlorid erzeugt eine braune Färbung. Schmelzendes Kali liefert 2-1-Oxynaphtoësäure neben Dinaphtol und β-Naphtol.

$NaO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. Gelbe Blättchen. —

Triacetylderivat, $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\cdot C_2H_3O\\CH(OC_2H_3O)_2\end{matrix}$. Blättchen; Schmp. 124°. Durch Destillation desselben entsteht Naphtocumarin.

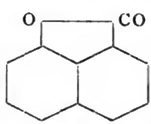
Gasförmige Kohlensäure wirkt bei 100—130° noch nicht auf β-Naphtolnatrium ein; bei 280—290° entsteht eine

Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° (1029). — Glänzende, rhombische Blättchen. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau.

Peri-Oxynaphtoësäure. Entsteht durch Erwärmen ihres inneren Anhydrids, des Naphtolactons, mit verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (953, 1175). — Feine Nädelchen. Schmp. 169°. In Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether fast zerfliesslich. Beim Schmelzen scheint Anhydridbildung einzutreten, nicht aber beim Kochen mit Alkohol. — Ca-Salz in Wasser leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag.

Naphtolacton,

$C_{10}H_6O\cdot CO=$



Aus 1-1'-Amidonaphtoësäure durch Einwirkung von salpetriger Säure, am besten so, dass man die Amidosäure in verdünntem Kali löst, mit etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit versetzt und das Gemisch langsam in ganz verdünnte, ge-

kühlte Schwefelsäure eingiesst. Beim Kochen der Lösung scheidet sich das Lacton ab (953, 1175). — Lange, farblose Nadeln; Schmp. 108°. Sublimirbar, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. In Alkali bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich.

Chloroxy-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5(Cl)(OH)CO_2H$. Durch Lösen von Chlornaphtolacton in verdünnter Natronlauge (1175). — Feine, gelbe Nadeln; Schmp. 190—191°. — Ca-Salz. Graugrüner Niederschlag.

Chlornaphtolacton, $C_{10}H_5Cl{<}\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}$. Durch Chloriren von Naphtolacton in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Jod (1175). — Gelblich weisse Nadeln; Schmp. 184—185°.

Bromnaphtolacton, $C_{10}H_5Br{<}\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}$. Aus Naphtolacton durch jodhaltiges Brom in Schwefelkohlenstofflösung (953, 1175). — Feine, weisse Nadeln; Schmelzpunkt 192°.

Nitrooxy-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)(CO_2H)$. Durch Lösen des Nitronaphtolactons in Natronlauge (1175). — Krystallinischer Niederschlag (rhombische Tafeln); Schmp. 242°. — Ca-Salz. Feine, gelbrothe Nadeln.

Nitronaphtolacton, $C_{10}H_5(NO_2){<}\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}$. Durch Nitriren von Naphtolacton (1175). — Feine, gelbe Nadeln; Schmp. 242°.

Durch Schmelzen der verschiedenen Sulfonaphtoësäuren mit Kali entstehen die entsprechenden Oxynaphtoësäuren, deren Constitution nicht näher bekannt ist.

α-α-Oxynaphtoësäure, Schmp. 234—237°. Durch Schmelzen von [α-]-Sulfonaphtoësäure (Schmp. 235°) mit Kali (954, 1018). — Feine Nadeln, sublimirbar. Mit Eisenchlorid schmutzig violetter Niederschlag. Erhitzen mit Kalk giebt α-Naphtol.

α-β-Oxynaphtoësäure, Schmp. 245—247°. Durch Kalischmelze von [β-]-Sulfonaphtoësäure (Schmp. 218—222°) (954). — Feine Nadeln. In wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; beim Erwärmen damit entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Erhitzen mit Kalk giebt β-Naphtol.

α-β-Oxynaphtoësäure, Schmp. 186—187°. Aus [γ-]-Sulfonaphtoësäure durch Schmelzen mit Kali (954). — Kleine, verästelte Nadeln. In wässriger Lösung entsteht mit Eisenchlorid ein chokoladefarbener Niederschlag. Beim Glühen mit Kalk entsteht β-Naphtol.

α-β-Oxynaphtoësäure, Schmp. 210—211°. Durch Schmelzen von Sulfo-β-naphtoësäure (Schmp. 229—230°) mit Kali (954, 1018). — Lange Nadeln. Mit Eisenchlorid bildet sich ein schmutzigrother Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Beim Glühen mit Kalk entsteht α-Naphtol.

Verbindungen, welche wahrscheinlich als Anilide alkylirter Oxynaphtoësäuren aufzufassen sind, entstehen durch Einwirkung von Phenylcyanat auf α- resp. β-Naphtolmethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (1034).

α-Derivat, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}O\cdot CH_3\\ CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Feine Prismen; Schmp. 218°.

β-Derivat. Lanzettförmige Nadeln, Schmp. 169°.

α-Naphtylglycolsäure, $C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Entsteht durch Reduction von α-Naphtoylameisensäure (Naphtylglyoxylsäure) mit Natriumamalgam (1036). — Blättchen.

β-Oxynaphtoyltoluylsäure, $C_{10}H_6(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Durch Reduction von β-Oxynaphtoylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190—200° (1072). — Kleine Prismen. Schmp. 261°.

$Ag\cdot C_{18}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag.

19. Dicarbonsäuren.

1-4-Naphtalindicarbonsäure, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. Durch Verseifung des zugehörigen Nitrils, $C_{10}H_6(CN)_2$ (Schmp. 204°) (1039). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. In Wasser unlöslich. —

$Ba\cdot C_{10}H_6(CO_2)_2 + 2H_2O$. Krystallkörner, in Wasser leicht löslich.

1-4-Dicyannaphtalin, Naphtylencyanid, $C_{10}H_6(CN)_2$. Entsteht durch Destillation von 1-4-bromnaphtalinsulfonsaurem Salz mit Cyankalium (1039). — Lange Nadeln; Schmp. 204°.

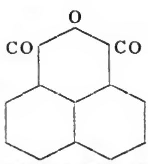
Peri-(1-1'-)Naphtalindicarbonsäure, Naphtalsäure. Bildet sich bei der Oxydation von Acenaphten mit Chromsäuremischung (586), von Pyrenketon mit Kaliumpermanganat (1040) und durch Verseifung der aus 1-1'-Amidonaphtoësäure dargestellten Cyannaphtoësäure (590). — Feine, seideglänzende Nadeln. Löst sich fast nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in gelinde erwärmtem Alkohol. Geht beim Erhitzen auf 140—150° in ihr Anhydrid über, ebenso beim Kochen mit Alkohol und beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Naphtalin. Die Constitution der Naphtalsäure wurde von BAMBERGER und PHILIP erkannt (s. Acenaphten, pag. 466).

$(NH_4)_2\cdot C_{10}H_6(CO_2)_2 + C_2H_5\cdot OH$. Fällt beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der Säure mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen aus. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung wird zuerst Naphtalsäureanhydrid und ein stickstoffhaltiger, bei 245° schmelzender Körper ausgeschieden. Schliesslich entsteht Naphtalimid. — $K_2A^* + C_2H_5\cdot OH$. Aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Blättchen gefällt. $Na_2\cdot A^*$. Weisses Pulver. — $Ba\cdot A^* + H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ca\cdot A^* + H_2O$. Kugelförmige Krystallaggregate. — $Al_2\cdot A^*_3 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, beim Kochen krystallinisch.

Dimethylester, $C_{10}H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. Prismen; Schmp. 102—103° (586).

Hydronaphtalsäure, s. Ber. 1889, pag. 859.

Naphtalsäureanhydrid,

$C_{10}H_6(CO)_2O =$ 

Entsteht beim Erhitzen von Naphtalsäure auf 140—150° oder beim Kochen derselben mit Alkohol. — Nadeln. Schmp. 266°. — Brom und concentrirte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Durch Alkali wird es zu naphtalsaurem Salz gelöst. Beim Kochen mit concentrirtem Ammoniak entsteht das

Naphtalimid, $C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ (586). Feine Nadeln; Schmelzpunkt oberhalb 280°; destillirt unzersetzt. In heissem Alkohol und Benzol schwer; in warmer verdünnter Kalilauge unverändert löslich. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht ein Chinolinderivat (1045.)

In alkoholischer Lösung liefert es mit alkoholischem Silbernitrat und alkoholischem Ammoniak das Salz $Ag_3C_{24}H_{15}N_3O_4$.

Bromnaphtalsäure, $C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$. Durch Oxydation von Bromacenaphten mit Chromsäuremischung (1041). — Nadeln; Schmp. 210°. — Liefert ein Anhydrid und beim Kochen mit Ammoniak das

Imid, $C_{10}H_5Br\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO}NH$. — Gelbe Nadeln; Schmelzpunkt oberhalb 265°. Sublimirt (1041).

Nitronaphtalsäure, $C_{10}H_5(NO_2)(CO_2H)_2$. Entsteht durch Oxydation von Nitroacenaphten mit Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Salpetersäure (spec. Gew. 1·2), bequemer und in besserer Ausbeute durch 3stündiges Kochen von Acenaphten selbst mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·2). In allen Fällen entsteht daneben in weit grösserer Menge das Nitro-1-1'-Naphtochinon (594). — Feine, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 140—150° unter Schwärzung und Uebergang in ihr Anhydrid. In Aether, Alkohol, Ligroin kaum, in Eisessig bei stärkerem Kochen löslich.

Salze in Wasser leicht löslich. — NH_4 Salz. Gelbe Nadeln. — AgSalz. Gelbe Nadeln. — BaSalz. Rothbraune Blättchen. — CaSalz. Gelbe Blättchen.

Nitronaphtalsäureanhydrid, $C_{10}H_5(NO_2)(CO)_2O$. Schmp. 220°. Sublimirt sehr leicht.

Naphtalfluoresceïn,

$$C_{24}H_{14}O_5 = C_{10}H_6 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{C\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}\!>\!O\right)}{CO} O.$$

Entsteht durch 1—1½ stündiges Erhitzen von 1 Thl. Naphtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Resorcin unter Zusatz von etwas Chlorzink auf 215°. Es wird durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Salzsäure gereinigt (1044). — Krystallisirt aus Aether in hellgelben, rhombischen Prismen; Schmp. 308°. Die verdünnte alkalische Lösung ist rothgelb mit grüner Fluorescenz. Das durch Zinkstaub oder Natriumamalgam in essigsaurer Lösung entstehende Reductionsprodukt ist sehr unbeständig.

Ein Chlorid, $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalfluoresceïn. — Schuppen; Schmp. 283°.

Acetylderivat, $C_{24}H_{13}O_5 \cdot C_2H_3O + H_2O$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Naphtalfluoresceïn. — Glänzende Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 191° schmelzen. Wird durch Alkali schon in der Kälte verseift.

Tetrabromnaphtalfluoresceïn, Naphtaleosin, $C_{24}H_{10}Br_4O_5 + C_2H_5 \cdot OH$. Aus Naphtalfluoresceïn durch Brom in alkoholischer Lösung (1044). — Trikline, goldgrün schimmernde Nadeln (aus Alkohol). Der Krystallalkohol entweicht bei 100°; es schmilzt dann aber noch nicht bei 310°. In Alkalien mit gelbrother Farbe löslich.

1-4'-Dicyannaphtalin, $C_{10}H_6(CN)_2$. Aus 1-4'-bromnaphtalinsulfonsaurem Salz durch Destillation mit Cyankali (1039). — Nadeln; Schmp. 236°.

2-2'-Naphtalindicarbonsäure. Entsteht durch Verseifung des 2-2'-Dicyannaphtalins. (Schmp. 267—268°) (1042). — Feine Nadeln; schmilzt hoch oberhalb 300° unter Zersetzung. In heissem Wasser, Benzol, Toluol, Eisessig sehr wenig, in siedendem Alkohol etwas mehr löslich.

$Ag_2 \cdot C_{10}H_6(CO_2)_2$. Amorph, unlöslich. — $Ca \cdot A^* + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in Wasser schwer löslich.

2-2'-Dicyannaphtalin. Durch Destillation von 1 Thl. 2-2'-naphtalindisulfonsaurem Salz mit 1½ Thln. Cyankalium (1042). — Lange Nadeln; Schmp. 267 bis 268°.

2-3'-Naphtalindicarbonsäure. Aus 2-3'-Dicyannaphtalin (Schmp. 296 bis 297°) durch Verseifung (1042). — Gleicht völlig der 2-2'-Säure; noch weniger löslich als diese. Schmp. oberhalb 300°.

$K_2 \cdot C_{10}H_6(CO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Ag_2A^*. Amorph. — $Ca \cdot A^* \cdot + 3\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln; in Wasser fast unlöslich.

2-3′-Dicyannaphtalin. Durch Destillation von 2-3′-naphtalindisulfonsaurem Salz mit Cyankalium (1042). — Lange Nadeln; Schmp. 296—297°.

Ein Dicyannaphtalin vom Schmp. 170° entsteht durch Erhitzen von brom-β-naphtalinsulfonsaurem Salz mit Cyankalium (1039). — Nadeln.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf Dioxynaphtalindicarbonsäure entsteht eine

Naphtalindicarbonsäure vom Schmp. 250—253° (1043). Liefert beim Glühen mit Kalk Kohlensäure und Naphtalin.

Bleisalz. Niederschlag.

Dioxynaphtalindicarbonsäure, $C_{12}H_8O_6$. Entsteht beim Erhitzen von Narceïnsäure auf 190—200°, neben Dimethylamin und Kohlensäure (1043). — Lange Nadeln; Schmp. 162°. Sublimirbar.

$Na \cdot C_{12}H_7O_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$, Mikroskopische Nadeln. — $Na_2C_{12}H_6O_6 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ag_2 \cdot C_{12}H_6O_6$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba \cdot C_{12}H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. —

Tetrahydronaphtalindicarbonsäure, $C_6H_4\left<\begin{array}{l} CH_2-CH-COOH \\ \qquad\;\; | \\ CH_2-CH-COOH \end{array}\right.$.

Durch Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Acetylentetracarbonsäureäther bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 130° entsteht zunächst der Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther, welcher bei der Verseifung mit Kali zwei Moleküle Kohlensäure abspaltet und in Tetrahydronaphtalindicarbonsäure übergeht. Zur Reinigung wird letztere allmählich auf 185° erhitzt, wobei sie in ihr Anhydrid übergeht. Aus der Lösung des letzteren in Natron wird die freie Säure durch Säurezusatz gefällt (16).

Mikroskopische, rautenförmige Tafeln; die Säure schmilzt bei 199°, wobei sie in ihr Anhydrid übergeht. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in warmem Aether leicht, in Alkohol, Chloroform, Aceton sehr leicht löslich.

$Ag_2 \cdot C_{12}H_{10}O_4$. Amorpher Niederschlag, krystallinisch werdend. Beim Erhitzen desselben destillirt ohne Verkohlung ein Gemenge von Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid und Naphtalin über.

Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid, $C_6H_4\left<\begin{array}{l} CH_2-CH-CO \\ \qquad\;\; | \\ CH_2-CH-CO \end{array}\right>O$.

Entstehung s. oben. — Grosse, vierseitige Prismen (aus Aether); Schmp. 184°. Sublimirt in Nadeln. In Aether schwer, in Alkohol und Chloroform leichter löslich. Es wird durch Kochen mit Wasser langsam in die Säure übergeführt. Beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr entsteht viel Naphtalin (Naphtalinsynthese).

20. Polycarbonsäuren.

1-1′-4-4′-Naphtalintetracarbonsäure, $C_{10}H_4(CO_2H)_4$. Bildet sich bei der Oxydation der Pyrensäure (s. Art. Pyren) mittelst Kaliumpermanganat.

Zur Darstellung versetzt man 2·5 Grm. Pyrensäureanhydrid, in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer 5 proc. Lösung von 5·5 Grm. Permanganat. Die eintretende Erwärmung wird nicht durch Kühlung gemässigt und die Reaction später durch gelindes Erwärmen beendigt. Nach dem Filtriren vom Braunstein scheidet sich die Tetracarbonsäure auf Zusatz von Säure als sandiges Krystallpulver ab. Ausbeute nahezu die theoretische (1040).

Glänzende Blättchen oder Nadeln. Bei langsamem Erhitzen auf 140 bis 150° entsteht quantitativ das Dianhydrid; bei raschem Erhitzen auf 200 - 250° wird Wasser und Kohlensäure abgespalten. Bei Temperaturen über 300° sublimiren lange, glänzende Nadeln. In wässrigem Aceton ziemlich leicht, in heissem Eisessig und Wasser mässig, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Aus der Lösung in concentrirter

Schwefelsäure wird die Tetracarbonsäure durch Wasserzusatz unverändert abgeschieden. — Brom und warme rauchende Schwefelsäure wirken nicht ein. — Concentrirte Salpetersäure wirkt selbst im geschlossenen Rohr nicht nitrirend oder oxydirend, sondern nur wasserentziehend. Beim Erhitzen mit Resorcin zeigt sich Fluoresceïnreaktion. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren nicht. Beim Glühen mit Kalk entsteht Naphtalin.

$Ag_4 \cdot C_{10}H_4(CO_2)_4$. Flockiger Niederschlag, am Lichte schwarz werdend. — Ba_2A^* (bei 120—130°). Krystallinischer Niederschlag.

Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid, $C_{10}H_4\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!O\right)_2$. Bildet sich durch allmähliches Erhitzen von Naphtalintetracarbonsäure auf 140—150°, durch Umkrystallisiren desselben aus Eisessig oder durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·43). im Rohr auf 160° (1040). — Glasglänzende Prismen oder weisse Nädelchen. Sublimirt oberhalb 300° in langen, glänzenden Nadeln.

Naphtalintetracarbonsäurediimid $C_{10}H_4\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH\right)_2$. Entsteht durch Erwärmen des Dianhydrids mit Ammoniak (1040). — Nadeln. Bei 170° noch unverändert; höher erhitzt giebt es ein Sublimat glänzender, gelber Nädelchen. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Aceton sehr schwer löslich.

Natriumsalz. Citronengelbe Nädelchen.

21. Ungesättigte Säuren.

β-Naphtylacrylsäure, $C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Entsteht durch 10stündiges Erhitzen von 1 Thl. Naphtaldehyd mit ½ Thl. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160—180° (1046). — Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205—207°. In kaltem Wasser sehr wenig, in heissem ziemlich leicht in Aether sehr leicht löslich.

$Ag \cdot C_{13}H_9O_2$. — Niederschlag.

β-Naphtocumarsäure, $C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\CH:CH \cdot CO_2H\end{matrix}$ Bildet sich durch 2 bis 3stündiges Erhitzen von Naphtocumarin mit 2½ Thln. Kali und 2½ Thln. Wasser auf 170° (1047). — Die durch Säurezusatz gefällte Säure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein hellgelbes Krystallpulver; Schmp. 170°.

β-Naphtocumarin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\CH:CH\end{matrix}>CO$. Entsteht durch 2½ stündiges Erhitzen von 2 Thln. β-Oxynaphtaldehyd mit 2 Thln. Natriumacetat und 9 bis 10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° (1047). — Glasglänzende, verfilzte Nadeln; Schmp. 118°. In heissem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure leicht löslich. Löst sich in kochendem Alkali unverändert auf und wird erst beim Erhitzen mit Kali auf 170° in Naphtocumarsäure übergeführt.

Isonaphtocumarsäureanhydrid, $C_{13}H_8O_2$. Entsteht durch Erhitzen von β-Naphtol mit Aepfelsäure und Vitriolöl (1048). — Nadeln; Schmp. 141°.

22. Ketone.

Methyl-α-naphtylketon, Acetonaphton, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Naphtalin (in wenig Ligroin oder Schwefelkohlenstoff gelöst) und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (1051, 1064, 1065). — Schmp. 34°. Siedep. 295—297°. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich. Verdünntes Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte zu α-Naphtylglyoxylsäure, in der Wärme zu α-Naphtoësäure und Kohlensäure. Mit gelbem Schwefelammonium entsteht ein Körper

$C_{12}H_{11}NO$, vielleicht ein Ketonimid, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \!\!>\! C \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ | \\ NH \end{matrix}$ (1071).

Hydroxylaminderivat, $C_{10}H_7 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$. Krystalle. Schmp. 101° (1064). 145° (1065).

Phenylhydrazinderivat, $C_{10}H_7 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Krystalle; Schmp. 146° (1064). 173° (1065).

Brommethylnaphtylketon. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung (1064). — Oel von wenig stechendem Geruch. Durch Anilin in alkoholischer Lösung entsteht daraus das

Anilidomethylnaphtylketon, $C_{18}H_{15}NO$ (1064). — Gelbrothe Krystalle; Schmelzpunkt 130°.

Rhodanmethylnaphtylketon, $C_{13}H_9NSO$. Aus dem Bromid und Rhodankalium (1064). — Perlmutterglänzende Krystalle.

Methyloxynaphtylketon, α-Acetonaphtol, $C_{10}H_6 \!<\! \begin{matrix} OH \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. Entsteht neben Naphtolsulfosäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphtol in essigsaurer Lösung, sowie beim Kochen von α-Naphtol mit Eisessig und Chlorzink (1066). — Blassgrüne, sechsseitige Prismen (aus Benzol); Schmp. 103°. In Benzol und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Die Salze werden aus dieser Lösung durch Kochsalz gefällt. Kohlensäure zerlegt dieselben. Die warme alkalische Lösung giebt mit o-Nitrobenzaldehyd versetzt, eine intensiv rothbraune Lösung, aus der durch Säuren orangegelbe Flocken gefällt werden.

Hydroxylaminderivat. Nadeln; Schmp. 168—170°.

Methyloxynaphtylketimid, $C_{10}H_6 \!<\! \begin{matrix} OH \\ C(NH) \cdot CH_3 \end{matrix}$. Aus α-Acetonaphtol durch alkoholisches Ammoniak bei 180—200° (1066). — Goldgelbe, lange Spiesse, welche bei 180° sich bräunen, bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Wird leicht verseift unter Rückbildung von Acetonaphtol.

Die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Acetonaphtol entstehenden Farbstoffe sind weit gelber in der Nuance als die entsprechenden α-Naphtolderivate.

3-1-Acetonaphtol, $C_{10}H_6 \!<\! \begin{matrix} OH & (1) \\ CO \cdot CH_3 & (3) \end{matrix}$. Bildet sich bei der Destillation von Benzallävulinsäure, $C_6H_5 \cdot CH{=}C \!<\! \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ (1067). — Gelbe Krystalle; Schmp. 167°. In Benzol in der Kälte ziemlich schwer löslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe. Die Alkaliverbindungen sind von intensiv gelber Farbe, und werden durch Kochsalz aus der wässrigen Lösung gefällt. Kohlensäure zerlegt dieselben.

Mit Diazoverbinduungen entstehen Farbstoffe, die in der Nuance den entsprechenden des α-Naphtols sehr nahe stehen.

Phenyl-α-naphtylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Bildet sich neben der β-Verbindung durch Erhitzen von Benzoësäure mit Naphtalin und Phosphorpentoxyd auf 200—220° (1050) und durch Einwirkung von Zink (1052), Chlorzink (1051), am besten Aluminiumchlorid (1070) auf ein Gemenge von Benzoylchlorid und Naphtalin. Es entsteht als einziges Produkt durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid (1050) und durch Oxydation von α-Benzylnaphtalin mit verdünnter Salpetersäure (1053).

Farblose Prismen; Schmp. 75·5°. Bei 12° in 41 Thln. absolutem Alkohol

löslich. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° entsteht Naphtalin und Benzoësäure. Natriumamalgam reducirt in alkoholischer Lösung zu Naphtylphenylcarbinol. Daneben entsteht Phenylnaphtylpinakon.

Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Benzoësäure. Chromsäure oxydirt zu Benzoylphtalsäure (1070) und Benzoyl-1-4-naphtochinon (1118). —

Phenyl-α-naphtylacetoxim, $C_{10}H_7 \cdot C(NOH).C_6H_5$. Aus Phenyl-α-naphtylketon und Hydroxylamin (1055, 1118). — Büschelförmige Nadeln; Schmp. 140—142°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Bromphenylnaphtylketon, $C_{10}H_6Br \cdot CO \cdot C_6H_5$ (1056, 1070). — Krystalle; Schmelzpunkt 100·5°. Schwefelsäure bildet aus letzterer Verbindung eine

Bromphenylnaphtylketonsulfonsäure, $C_{17}H_{10}BrO \cdot SO_3H$. Blättchen; Schmelzpunkt 116° (1057).

Bromdinitrophenylnaphtylketon, $C_{17}H_9Br(NO_2)_2O$. Aus Bromphenylnaphtylketon und Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) (1056). — Glänzende, tiefgelbe Krystalle; Schmp. gegen 90°.

Phenyl-β-naphtylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Bildet sich zugleich mit seinem Isomeren der α-Reihe nach den bei letzterem ausgegebenen Methoden. Ferner entsteht es durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit Benzol und Phosphorpentoxyd (1050). — Nadeln. Schmp. 82°. In absolutem Alkohol bei 12° 1:49 löslich. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Naphtalin und Benzoësäure.

Phenyl-β-naphtylacetoxim, $C_{10}H_7 \cdot C(NOH)C_6H_5$. Nadeln, Schmp. 174—176° (1118).

α-Phenylennaphtylenketonoxyd, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C_6H_4$. Durch Erhitzen von salicylsaurem α-Naphtoläther (1058). — Krystalle; Schmp. 155°.

β-Phenylennaphtylenketonoxyd. Aus β-Naphtolsalicylat (1058). — Nadeln; Schmelzpunkt 140°.

Benzylnaphtylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus α-Toluylsäurechlorid und Naphtalin durch Aluminiumchlorid (1059). — Tafeln; Schmp. 57°. Jodwasserstoff reducirt zu Benzylnaphtylmethan.

Benzylacenaphtylketon, $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus α-Toluylsäurechlorid und Acenaphten durch Aluminiumchlorid (1060). — Blätter; Schmp. 114°. Mit Benzylchlorid und Natriumalkoholat entsteht ein benzylirtes Benzylacenaphtylketon, $\begin{matrix} C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \dot{C}H_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (1060). — Nadeln; Schmp. 104°.

α-β-Dinaphtylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. Entsteht durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf 200—220° (1050). Durch Einwirkung von Zink auf ein siedendes Gemenge von α-Naphtoylchlorid und Naphtalin (1052) und durch Erhitzen von β-Naphtoylchlorid mit Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (1052). —

Spiessige Nadeln; Schmp. 135°. Destillirt unzersetzt. Bei 14° in 77 Thln. absolutem Alkohol löslich. In warmem Aether leichter, in Benzol leicht löslich. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° entsteht Naphtalin, α- und β-Naphtoësäure.

β-β-Dinaphtylketon. Durch längeres Erhitzen von β-Naphtoësäure mit Naphtalin und Phosphorpentoxyd auf 200—220° (1050), sowie beim Erhitzen von β-Naphtoylchlorid mit Naphtalin und etwas Zink (1052) entstehen zwei Formen des β-β-Dinaphtylketons.

a. Derivat. Nadeln; Schmp. 125·5°. Bei 19° in 267 Thln. absolutem Alkohol löslich.

b. Derivat. Blätter. Bildet den kleineren Theil des Reaktionsproduktes. Entsteht in grösserer Menge durch Destillation von β-naphtoësaurem Kalk (1061) — Schmp. 164—165°. Bei 19° in 1250 Thln absolutem Alkohol löslich.

Beide Körper geben beim Erhitzen mit Natronkalk Naphtalin und β-Naphtoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht durch Destillation von β-naphtalinsulfonsaurem Kali mit saurem oxalsaurem Kali (1062).

Phenylnaphtylpinakolin, $(C_{10}H_7)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Entsteht durch Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure auf Phenyl-α-naphtylketon (1057). — Körner; Schmp. gegen 130°. Kochen mit alkoholischem Kali liefert Phenyldinaphtylcarbinol und Benzaldehyd.

23. Ketonsäuren.

α-Naphtylglyoxylsäure, Naphtoylameisensäure, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO_2H$. Entsteht durch Verseifung ihres Amids mit verdünnter Salzsäure (1073) und durch Oxydation von Methyl-α-naphtylketon mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (1065). — Nadeln; Schmp. 113·5°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure liefert sie einen braunrothen Farbstoff. — Natriumamalgam reducirt zu Naphtylglykolsäure, Jodwasserstoff zu α-Naphtylessigsäure. Salpetersäure und Kaliumpermanganat oxydiren in der Wärme zu α-Naphtoësäure.

$Ag \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO_2$. Weisser Niederschlag. — $Ba \cdot A^*_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ und $CaA^*_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. In heissem und kaltem Wasser ziemlich gleich löslich.

Amid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht aus α-Naphtoylcyanid durch mehrtägiges Stehen mit salzsäurehaltigem Eisessig. — Lange Nadeln; Schmp. 151°.

o-Naphtoylbenzoësäure, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Entsteht in geringer Menge als Chlorid beim Erhitzen von Naphtalin mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (1074). — Kurze Prismen; Schmp. 173·5°. In siedendem Wasser fast unlöslich. —

Ba Salz. Mikroskopische Nadeln.

β-Oxynaphtoylbenzoësäure, $C_{10}H_6(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Entsteht durch Oxydation von β-Dinaphtol mit 3proc. Kaliumpermanganatlösung in alkoholischer Lösung. — Seideglänzende, prismatische Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 256°. In siedendem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton leicht löslich. Schmelzen mit Alkali spaltet in Phtalsäure und β-Naphtol. Jodwasserstoff reducirt zu Oxynaphtoyltoluylsäure, $C_{10}H_6(OH)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 210—230° entsteht eine Säure $C_{36}H_{22}O_7$ (Schmelzpunkt 146°). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 270—300° bildet sich ein bei 114° schmelzender Körper $C_{17}H_{12}O_2$, beim Glühen mit Natronkalk eine Verbindung $C_{16}H_{12}O$ (Schmp. 108°). Erhitzen mit Resorcin führt zu einem in braunen, grünglänzenden Prismen krystallisirenden Körper, der in Alkali mit kirschrother Farbe löslich ist.

$Na \cdot C_{18}H_{11}O_4$. (bei 120° getrocknet). In Alkohol und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliches Krystallpulver. — $Ag \cdot A^*$. Gelatinöser Niederschlag. — $Ba \cdot A^*_2 + 2H_2O$ (bei 140°.) Gelatinöser Niederschlag, in Wasser kaum löslich. —

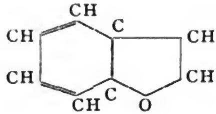
Methylester, $C_{18}H_{11}O_4 \cdot CH_3$. Glänzende Prismen; Schmp. 199°.

Aethylester. $C_{18}H_{11}O_4 \cdot C_2H_5$. Atlasglänzende Nadeln; Schmp. 206°.

Acetylderivat, $C_{18}H_{11}O_4 \cdot C_2H_3O$. Kleine, glänzende, prismatische Krystalle; Schmelzpunkt 170°.

24. Furfuranderivate.

Cumaron,

$C_8H_6O =$ 

Entsteht durch Erhitzen von Cumarilsäure (α-Cumaroncarbonsäure) mit Kalk (1076) und beim Kochen von o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (1077). — Bei —18° noch nicht erstarrendes Oel; Siedep. 168·5—169·5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht das

Bromid, $C_8H_6Br_2O$. — Prismen; Schmp. 86°.

Bromcumaron, C_8H_5BrO. Bildet sich aus dem Bromid durch Einwirkung von alkoholischem Kali (1078). — Nadeln; Schmp. 36°

Cumarilsäure, Cumaron-α-carbonsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}\right\rangle C\cdot CO_2H$. Entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Chlor- oder α-Bromcumarin (1079) oder auf Cumarinbromid (1076). — Nadeln; Schmp. 192—193°. Destillirt fast unzersetzt bei 310—315°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, mässig in siedendem Wasser. — Natriumamalgam reducirt glatt zu Hydrocumarilsäure, $C_9H_8O_3$. Schmelzendes Kali liefert Salicylsäure und Essigsäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Cumaron.

$Ag\cdot C_9H_5O_3$. Krystallinisches Pulver, selbst in siedendem Wasser schwer löslich. — $Ba\cdot A^*_2 + 4H_2O$. Kleine, perlmutterglänzende Blättchen. — $Ca\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Nadeln (1076).

Aethylester, $C_9H_5O_3\cdot C_2H_5$. Schmp. 27°; Siedep. 274° bei 720 Millim. Druck (1080).

Bromcumarilsäure, $C_9H_5BrO_3$. Aus α-Dibromcumarin und alkoholischem Kali (1079).— Nadeln; Schmp. oberhalb 250°.

Hydrocumarilsäure, $C_9H_8O_3$, s. Bd. III, pag. 56.

β-Methylcumaron, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot CH_3\\O\end{matrix}\right\rangle CH$. Bildet sich durch Destillation von β-Methylcumarilsäure (1081). — Oel; Siedep. 188—189°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferent. Kaliumpermanganat, sowie Chromsäure in Eisessiglösung verbrennen die Substanz vollständig.

β-Methylcumarilsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot CH_3\\O\end{matrix}\right\rangle C\cdot CO_2H$. Entsteht durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali (1081). — Federartige Nadeln oder kurze Prismen; Schmp. 188—189°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unzersetzt; zerfällt bei raschem Erhitzen in β-Methylcumaron und Kohlensäure.

$K\cdot C_{10}H_7O_3 + H_2O$. Glänzende Nadeln. — $NH_4\cdot A^* + H_2O$. Rosettenartig gruppirte Nadeln. — $Ag.A^*$. Mikroskopische Prismen. — $Ba\cdot A^*_2 + 3H_2O$. Glänzende Krystalle (aus heissem Wasser).

β-Methylcumarilsäureäthylester, $C_{10}H_7O_3\cdot C_2H_5$. Entsteht durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Chloracetessigester bei möglichstem Ausschluss von Wasser und Alkohol (1081). Die Reaktion vollzieht sich in zwei Phasen nach den Gleichungen:

$$C_6H_5\cdot O\cdot Na + CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot COO\cdot C_2H_5$$
$$= C_6H_5\cdot O\cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO\cdot CH_3}{\diagdown COO\cdot C_2H_5} + NaCl.$$

Phenoxylacetessigester.

$$C_6H_5\diagdown_{O}\diagup\overset{\displaystyle CO\cdot CH_3}{\overset{|}{CH}}\cdot COO\cdot C_2H_5 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$$

β-Methylcumarilsäureäthyläther.

Eigenschaften. Grosse rhombische Tafeln (aus Benzol); Schmp. 51°; Siedep. 290°.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei Anwesenheit von etwas Chlorzink entsteht das

β-Methylcumarilsäureamid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!C\cdot CO\cdot NH_2$ (1080). Nadeln; Schmp. 145°.

β-Methylthiocumarilsäureäther, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!C\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. Aus Methylcumarilsäureäthyläther und Phosphorpentasulfid (1080). — Gelbe Nadeln; Schmp. 90—91°.

p-Nitro-β-methylcumarilsäure, $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. Durch Verseifung des zugehörigen Aethylesters (1084). — Kurze, gelbe Nadeln; Schmp. 178°. In kaltem Wasser kaum löslich, mässig in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Salze meist schwer löslich.

$Ag\cdot C_{10}H_6NO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen.

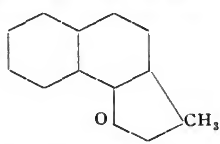
Aethylester, $C_{10}H_6NO_5\cdot C_2H_5$. Aus p-Nitrophenolnatrium und Chloracetessigester (1084). — Nadeln; Schmp. 74°.

Dimethylcumaron, $CH_3\cdot C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!CH$. Durch Destillation von dimethylcumarilsaurem Natron mit Natronkalk (1082). — Oel. Siedep. 210° bei 728 Millim. Druck.

Dimethylcumarilsäure, $CH_3\cdot C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\cdot CH_3}{\diagdown O}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. Entsteht aus Bromdimethylcumarin durch Kochen mit alkoholischem Kali (1082) und durch Verseifung des aus p-Kresolnatrium und Chloracetessigester erhaltenen Esters (1082). — Kurze Prismen oder Tafeln. Schmp. 224—225°. Beim Glühen mit Natronkalk entsteht Dimethylcumaron.

Aethylester, $C_{11}H_9O_3\cdot C_2H_5$. Schmp. 55°; Siedep. 298—300° bei 728 Millim. Druck.

Methyl-α-naphtofurfuran,

$C_{12}H_7(CH_3)O =$ 

Entsteht aus Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäure durch trockne Destillation, am einfachsten so, dass man den Ester der letzteren direkt mit alkoholischem Kali eindampft und den Rückstand der Destillation unterwirft (1083). — Gelbliches, grün fluorescirendes Oel, welches in einer Kältemischung bei — 12° erstarrt und dann constant bei 34—35° schmilzt; Siedep. 297—299°. — In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Riecht aromatisch; sublimirt lang-

sam bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdampf flüchtig. Reducirt Silbernitratlösung beim Kochen. Verharzt allmählich an der Luft.

Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3 & (\beta)\\ COOH & (\alpha)\end{cases}$. Durch Verseifung des Aethylesters mit alkoholischem Kali (1083). — Flache Nädelchen (aus heissem Eisessig oder Essigäther); Schmp. 243—245° unter Schwärzung und Abspaltung von Kohlensäure. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt.

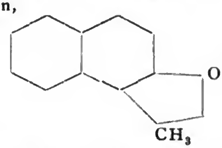
Salze schwer löslich mit Ausnahme der Alkalisalze.

Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäureäthylester,

$C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3 & (\beta)\\ COO\cdot C_2H_5 & (\alpha)\end{cases}$. Bildet sich analog dem β-Methylcumarilsäureäther durch Einwirkung von Chloracetessigester auf α-Naphtolnatrium (1083) (Ausbeute 35 % der Theorie). — Schmp. 108°. In Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

Die α-Naphtofurfuranderivate geben beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte eine grünlichgelbe Lösung, die beim Erwärmen erst grün, dann — event. unter Entwicklung von Kohlensäure — intensiv violett wird. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche, alkalisch gemacht, gelbbraun und durch Säuren wieder grün wird.

Methyl-β-naphto-α-furfuran,

$C_{12}H_7(CH_3)O =$  (?)

Durch trockne Destillation des verseiften und mit Kalk gemischten Methyl-β-naphto-α-furfurancarbonsäureesters (1083). — Schmp. 59°. Bräunt sich an der Luft.

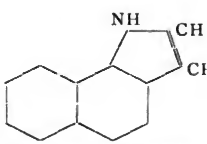
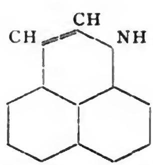
Methyl-β-naphto-α-furfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3\\ COOH\end{cases}$. Durch Verseifung ihres Esters (1083). — Schmp. 253—254°.

$Na\cdot C_{14}H_9O_3 + 4H_2O$. Glänzende, sehr krystallisationsfähige Nadeln.

Aethylester, $C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}$. Aus β-Naphtolnatrium und Chloracetessigester (1083). — Schmp. 100°.

25. Pyrrolderivate.

α-Naphtindol,

$C_{10}H_6(CH)_2\cdot NH =$  oder 

Entsteht bei der Destillation von α-Naphtindolcarbonsäure unter gewöhnlichem Druck. Das Destillat wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Ligroin gereinigt. Ganz farblos erhält man das Indol durch Sublimation aus dem Oelbade bei 220—230° (1085).

Blättchen (aus Essigsäure oder Ligroin); Schmp. 174—175°. In heissem Wasser etwas löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt einen

schwachen Geruch und ist mit Wasserdampf nur schwer flüchtig. Ein mit der alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspahn wird durch Salzäure tief blauviolett gefärbt. Beim Versetzen einer Lösung des α-Naphtindols in Eisessig mit concentrirter Salzsäure und darauf mit Wasser entsteht ein Niederschlag, welcher vielleicht eine Verbindung von 2 Mol. Naphtindol mit 1 Mol. Salzsäure ist. — Wassersoffsuperoxyd erzeugt in der verdünnten essigsauren Lösung beim Kochen eine blaugrüne Färbung und Fällung.

Pikrat. Nadeln.

α-Hydronaphtindol bildet sich aus dem Indol durch Zinkstaub und Salzsäure (1085). — Hellgelbes Oel, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend.

Oxalat. Nadeln; Schmp. 166°.

α-Naphtindolcarbonsäure, $C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C\cdot COOH$. Entsteht nach der von E. Fischer aufgefundenen allgemeinen Methode zur Darstellung von Indolen aus α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure (s. Bd. V., pag. 205) durch Schmelzen ihres Esters mit Chlorzink. Näheres über diese Reaction s. Bd. V. pag. 253 u. f.

Darstellung. α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure wird in Mengen von 50 Grm. mit 400 Grm. absolutem Alkohol und 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Eeim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt der α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureester in schönen, gelben Nadeln aus (Schmp. 100°). Zusammen mit dem aus der Mutterlauge durch Einengen erhaltenen, weniger reinen Produkt beträgt die Ausbeute an Ester 92§ der angewandten Hydrazinbrenztraubensäure.

Zur Ueberführung in das Indolderivat wird der fein gepulverte Ester, mit der gleichen Menge trocknem Chlorzink gemischt, im Oelbade auf 195° erhitzt. Bei Mengen von 5—10 Grm. erfolgt beim Umrühren nach etwa 2 Minuten eine heftige Reaction. Die mit verdünnter Salzsäure ausgekochte, darauf mit Wasser gewaschene Schmelze enthält neben wenig Naphtindolcarbonsäure und Indol hauptsächlich den α-Naphtindolcarbonsäureester. Sie wird mit Aether extrahirt, und der Verdampfungsrückstand des letzteren eine halbe Stunde mit 10 proc. alkoholischem Kali gekocht. Alsdann neutralisirt man nahezu mit Salzsäure, verdampft den Alkohol, filtrirt von der sich abscheidenden, harzigen Masse ab und fällt die Naphtindolcarbonsäure mit Salzsäure. Ausbeute 41§ vom Gewicht des angewandten Brenztraubensäureesters (1085).

Die so erhaltene Säure ist noch braun gefärbt und kann nur auf eine ziemlich umständliche Weise, durch Ueberführung in verschiedene Salze, farblos erhalten werden (1085).

Feine Nädelchen; Schmp. 202°. In Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Ligroin und Benzol schwer, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen auf 210—220° spaltet sie Kohlensäure ab unter Bildung von α-Naphtindol. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht.

K-Salz. Leicht löslich. — Na-Salz. Blättchen. — Ag-Salz. Farblose Flocken. — Ni-Salz. Büschelförmige, grünliche Nadeln. — Cd-Salz. Gelbe Nadeln (1085).

α-Naphtindolcarbonsäureester, $C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C\cdot COO\cdot C_2H_5$. Aus der oben erwähnten Schmelze durch Destillation mit stark überhitztem Wasserdampf bei 220—230° isolirt (1085). — Nadeln; Schmp. 170°. In Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin schwer, in Wasser fast nicht löslich.

α-Methyl-α-Naphtindol, $C_{13}H_{11}N = C_{10}H_6\langle{CH \atop NH}\rangle C\cdot CH_3$. Entsteht durch Schmelzen von Aceton-α-naphtylhydrazin mit der doppelten Menge Chlorzink bei 175—180° (1085). — Feine Nadeln (aus Wasser); Schmp. 132°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Geruch schwach. Es färbt den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn stark blauviolett. Seine Lösung in Eisessig wird durch

Eisenchlorid prachtvoll kirschroth; auf Zusatz von Wasser entsteht ein ebenso gefärbter Niederschlag.

Pikrat. Dunkelrothe Nadeln; Schmp. 167—168°.

α-β-Dimethyl-α-naphtindol,

$$C_{14}H_{13}N = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup C\cdot CH_3 \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}\!\!\!\!\!\! \overset{\diagdown\!\!\diagdown}{} C\cdot CH_3 \quad \begin{pmatrix}2 & \text{oder} & 1' \\ 1 & & 1\end{pmatrix}.$$

Entsteht durch Erhitzen von Bromlävulinsäure mit α-Naphtylamin (1161). — Weisse Körner oder Prismen (aus Alkohol); Schmp. 150°. In Aether und Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Wasser nicht löslich. Eine Spur Eisenchlorid erzeugt in der siedenden Eisessiglösung eine schöne, kirschrothe Färbung; kleine Quantitäten Kaliumbichromat erzeugen ein intensives Blau.

α-Naphtoxindol,

$$C_{12}H_9NO = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix} CO \quad \begin{pmatrix}1 & \text{oder} & 1 \\ 2 & & 1'\end{pmatrix}.$$

Entsteht aus α-Naphtoxindolsulfosaurem Salz durch Erwärmen mit starker Salzsäure (1160). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 245°. In Alkohol, Eisessig, Aether ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich.

α-Naphtoxindolsulfosäure, $C_{12}H_8NSO_3H$. Bildet sich durch Erwärmen gleicher Molecüle α-Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfit in verdünnt alkoholischer Lösung (1160).

Natriumsalz, $NaC_{12}H_8NSO_3$. Krystalle (aus Wasser). — Silbersalz, Ag·A*. Weisse Blättchen.

Isonitroso-α-naphtoxindol,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown C:NOH \diagup\end{matrix} CO \quad \begin{pmatrix}1 & \text{oder} & 1 \\ 2 & & 1'\end{pmatrix}.$$

Durch längeres Erwärmen von Naphtoxindol mit Alkohol und Eisessig unter Zusatz von Natriumnitrit (1160). — Gelbrothe Nädelchen, welche bei 230° schwarz werden und bei ca. 260° geschmolzen sind. Aus der Lösung in wässrigem Alkali wird es durch Säure ausgefällt.

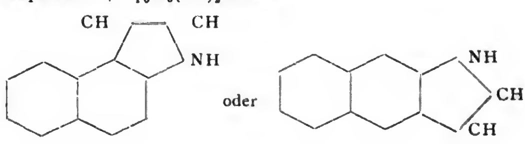
α-Naphtisatin,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix} CO \quad \begin{pmatrix}1 & \text{oder} & 1 \\ 2 & & 1'\end{pmatrix}.$$

Bildet sich durch Reduction der Isonitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid (1160). — Rothe Nädelchen; Schmp. 255°.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt in glänzenden, gelbrothen Blättchen; Schmp. 268—270°.

β-Naphtindol, $C_{10}H_6(CH)_2NH =$



Entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Aethyliden-β-naphtylhydrazin mit der gleichen Menge Chlorzink, besser aus β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthylester durch die gleiche Reaction (1086).

Zur Darstellung werden 5 Grm. β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthylester mit der gleichen Menge trocknen Chlorzinks gemischt und im Oelbade auf 195° erhitzt. Sobald die nach 1—2 Minuten eintretende Reaction vorüber ist, unterbricht man die Operation. Die gepulverte Schmelze wird zunächst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, dann mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende grüne Oel unterwirft man dann der Destillation unter vermindertem Druck und reinigt das überdestillirte Naphtindol durch Ueberführung in das Pikrat, wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus siedendem Benzol und Zerlegung mit verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade. Das dabei abgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen, letzterer zur Entfernung von etwas Pikrinsäure mit Natronlauge geschüttelt und der Verdampfungsrückstand des Aethers bei 200 Millim. Druck destillirt. Ausbeute 7 % des angewandten Naphtylhydrazinbrenztraubensäureesters (1086).

Hellgelbes Oel; Siedep. oberhalb 360° bei gewöhnlichem Druck; Siedepunkt 222° (i D.) bei 18 Millim. Druck. — In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich. Diese Lösungen zeigen grünblaue Fluorescenz. In Wasser etwas löslich. Geruch schwach. Ein mit der alkoholischen Lösung imprägnirter Fichtenspahn färbt sich durch Salzsäure intensiv blauviolett. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit Natriumnitrit dunkelroth; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein braungelber, flockiger Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure entsteht eine feste Masse.

Pikrat, $C_{10}H_6(CH)_2NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dunkelrothe Nädelchen (aus heissem Benzol).

β-Naphtindolcarbonsäure, $C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C \cdot CO_2H$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Naphtindols beim Arbeiten in kleinen Mengen (1086). — Glänzende Blättchen; Schmp. 226°. In Wasser fast nicht, in Aether und kaltem Eisessig schwer, in heissem Eisessig und Alkohol leichter löslich. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Concentrirte Salpetersäure fällt aus der Lösung in Eisessig intensiv gelbe Nädelchen; Bromwasser in der alkalischen Lösung einen gelben, körnigen Niederschlag.

Na-Salz. Glänzende Blättchen oder Nadeln. — Ag-Salz. Flockiger Niederschlag. — Ba-Salz. Glänzende, schwer lösliche Blättchen.

α-Methyl-β-Naphtindol, $C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C \cdot CH_3$. Aus Aceton-β-Naphtylhydrazin durch Schmelzen mit der doppelten Menge Chlorzink bei 175° (1086). — Zähes, hellgelbes Oel; Siedep. 314—320° bei 223 Millim. Druck. Färbt sich an der Luft dunkel. In Wasser wenig löslich, mit Wasserdampf recht schwer flüchtig, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Ligroin ziemlich leicht löslich. Geruch schwach, nicht fäcalartig. Färbt den Fichtenspahn wie β-Naphtindol. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht Hydromethyl-β-Naphtindol.

Pikrat. Feine, rothbraune Nadeln; Schmp. 176°.

Hydromethyl-β-Naphtindol, $C_{10}H_6\langle{NH \atop CH_2}\rangle CH \cdot CH_3$. Aus α-Methyl-β-Naphtindol durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure (1086). — Gelbes Oel; Siedep. 190—200° bei 20 Millim. Druck. Zeigt in ätherischer Lösung starke Fluorescenz. Erstarrt in der Kältemischung. Geruch kaum merklich Reducirt salpetersaures Silber beim Erwärmen sehr stark. Salpetrige Säure liefert ein öliges Nitrosamin.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich. — Sulfat. Krystallinisch.

— Platinsalz. Schmutziggelber, flockiger Niederschlag. — Pikrat. Gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln.

α-β-Dimethyl-β-Naphtindol, $C_{10}H_6\left\langle{C\cdot CH_3 \atop NH}\right\rangle C\cdot CH_3$. Entsteht durch Destillation von Methyl-β-naphtindolessigsäure aus dem Oelbade bei 210° (1087). — Glänzende, sechsseitige Tafeln (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 126°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser fast nicht löslich; mit Wasserdampf kaum flüchtig. Es färbt den Fichtenspahn nicht, liefert ein dunkelrothes Pikrat und mit Natriumnitrit in Eisessiglösung ein Nitrosamin, welches auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt. Eisenchlorid färbt seine Lösung in Eisessig blau. Mit Jodmethyl entsteht Dimethyldihydro-β-naphtochinolin (s. dieses) (1090). Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure entsteht das

Hydrodimethyl-β-Naphtindol. $C_{10}H_6\left\langle{CH\cdot CH_3 \atop NH}\right\rangle CH\cdot CH_3$ (1087).

Hellgelbes, zähflüssiges Oel, welches durch Oxydationsmittel roth gefärbt und von Mineralsäuren leicht gelöst wird. —

Platinsalz. Schwach gelbe Nadeln.

Ein isomeres α-β-Dimethyl-β-naphtindol, $C_{10}H_6\left\langle{C\cdot CH_3 \atop NH}\right\rangle C\cdot CH_3$, entsteht durch Erhitzen von Bromlävulinsäure mit der 3·5 fachen Menge β-Naphtylamin (1161). — Es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, spröden Täfelchen vom Schmp. 132°, die sich an der Luft violett färben. Siedep. oberhalb 360°. In Wasser nicht löslich, in Aether und Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig schwieriger löslich. Geruch schwach. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. In concentrirter alkoholischer Lösung zeigt es violette Fluorescenz. Die Lösung in Eisessig färbt sich durch Eisenchlorid oder etwas Salzsäure und Kaliumbichromat schön grün.

Pikrat. Dunkelbraune, glänzende Nädelchen; Schmp. 175°.

Welchem der beiden isomeren α-β-Dimethyl-β-naphtindole die anthracenartige, welchem die phenanthrenartige Constitution zuzuschreiben ist, ist bis jetzt nicht entschieden.

α-Methyl-β-Naphtindol-β-essigsäure, 2-Methyl-β-Naphtindol-3-essigsäure, $C_{10}H_6\left\langle{C\cdot CH_2\cdot COOH \atop NH}\right\rangle C\cdot CH_3$. Durch Erhitzen von β-Naphtylhydrazinlävulinsäureester mit der fünffachen Menge Chlorzink auf 130—135° (1087). — Krystalle (aus Aceton mit ½ Mol. Aceton). In Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig ziemlich leicht, in Wasser, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich. Beim Erhitzen auf 210° entsteht unter Kohlensäureabspaltung α-β-Dimethyl-β-Naphtindol (Schmp. 126°).

$Ag\cdot C_{15}H_{12}O_2N$. Weisse Flocken, die beim Kochen mit Wasser einen Silberspiegel abscheiden.

β-Naphtoxindol, $C_{12}H_9NO = C_{10}H_6\left\langle{NH \atop CH_2}\right\rangle CO$. Entsteht aus β-Naphtoxindolsulfosaurem Kali durch Erwärmen mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure auf 80—90° (1160). — Schwach grünlich gefärbte Nädelchen (aus Alkohol); Schmp. 234°. In Wasser schwer, in Alkohol, Eisessig und Aether ziemlich leicht löslich. In starker Kalilauge löst es sich beim Erwärmen, fällt aber beim Abkühlen wieder unverändert aus.

β-Naphtoxindolsulfosäure, $C_{12}H_8NSO_3H =$

$$C_{10}H_6\left\langle{NH \atop CH}\right\rangle C\cdot SO_2OH \text{ oder } C_{10}H_6\left\langle{N \atop CH_2}\right\rangle C\cdot SO_2OH.$$

Bildet sich als Natriumsalz beim Erwärmen gleicher Moleküle Glyoxalnatriumsulfit mit β-Naphtylamin in verdünnter alkoholischer Lösung (1160).

Kaliumsalz. Blättchen, in heissem Wasser ziemlich löslich. — Natriumsalz. Schwerlösliches, sandiges Pulver. —

Das Kaliumsalz ist gegen kochende Alkalien beständig. Essigsäure zerlegt die Salze nicht. Beim Erwärmen derselben mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure auf 80—90° findet lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure unter Bildung von β-Naphtoxindol statt (1160).

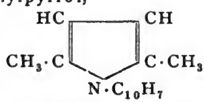
Isonitroso-β-naphtoxindol, $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6\left\langle{NH \atop C:NOH}\right\rangle CO$. Aus β-Naphtoxindol durch Natriumnitrit (1160). — Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Nädelchen, welche in Alkohol und Eisessig mässig, in Wasser schwer löslich sind. Schmilzt bei ca. 240° unter Zersetzung.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in verdünnt alkoholischer Lösung und darauf folgende Behandlung mit Eisenchlorid entsteht

β-Naphtisatin, $C_{12}H_7NO_2 = C_{10}H_6\left\langle{NH \atop CO}\right\rangle CO$. Feine, rothe Nädelchen Schmp. 248°. In den üblichen organischen Solventien ziemlich leicht löslich. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu farblosen Körpern welche durch Säuren wieder zerlegt werden. Die intensiv violette Lösung in kalter alkoholischer Kalilauge wird beim Erwärmen gelb.

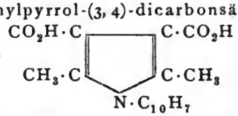
Die Phenylhydrazinverbindung bildet schöne, gelbrothe Blättchen (1160)

(1)-α-Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol,

$C_{16}H_{15}N =$ 

Entsteht durch Erhitzen von α-Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure auf 250° (1088). — Krystallinisch. Schmp. 123°; Siedep. 300—305° (corr. 310—315°) bei 757 Millim. Druck. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Zeigt Fichtenspahnreaction und Laubenheimer'sche Reaction.

(1)-α-Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure,

$C_{18}H_{15}NO_4 =$ 

Dargestellt durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali (1088). — Lange Nadeln, die sich bei 244° zersetzen.

$K_2\cdot C_{18}H_{13}NO_4$. Seideglänzendes Pulver, in Alkohol unlöslich. — $Ag.C_{18}H_{14}NO_4$. Flockiger Niederschlag. — $Ba\cdot C_{18}H_{13}NO_4$. Moosartige Krystallcomplexe (1088).

(1)-α-Naphtyl (2, 5)-dimethylpyrrol (3,4)-dicarbonsäurediäthylester $C_{22}H_{23}NO_4$. Entsteht durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung (1088). — Krystalle; Schmp. 91—92°.

(1)-β-Naphtyl (2, 5)-dimethylpyrrol, $C_{16}H_{15}N$. Entsteht durch Erhitzen seiner Dicarbonsäure auf über 260° (1088). — Krystallinisch; Schmp. 71°

Siedep. 330° (corr. 341°) bei 756 Millim. Druck. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Zeigt Fichtenspahn- und LAUBENHEIMER'sche Reaction.

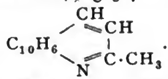
(1)-β-Naphtyl-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure, $C_{18}H_{15}NO_4$. Durch Verseifung ihres Esters (1089). — In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

$Ba \cdot C_{18}H_{13}NO_4$. Mikrokrystallinisch. — $Ba \cdot (C_{18}H_{14}NO_4)_2$. Flockiger Niederschlag, nach kurzer Zeit krystallinisch (1088).

(1)-β-Naphtyl(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäurediäthylester, $C_{22}H_{23}NO_4$. Aus-β-Naphtylamin und Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung (1089). — Nadeln; Schmp. 124°.

26. Naphtochinoline.

α-und-β-Naphtochinolin sind bereits Bd. II, pag. 587 und 588 beschrieben.

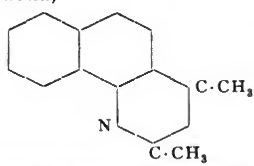
α-Naphtochinaldin, $C_{14}H_{11}N =$ 

. Entsteht durch Digestion von α-Naphtylamin (1 Thl.) mit Paraldehyd (1 Thl.) und roher Salzsäure (2 Thle.) bei 100° bis 110°. (1113). — Schwere Flüssigkeit, deren Geruch an Chinaldin erinnert; siedet oberhalb 300°.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich und zeigen in starker Verdünnung blaue Fluorescenz.

$(C_{14}H_{11}N \cdot HCl)_2 \, PtCl_4 + 2H_2O$. Concentrische Nadeln (aus Wasser), verliert sein Krystallwasser bei 100°. — $(C_{14}H_{11}N)_2 \, H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus viel heissem Wasser).

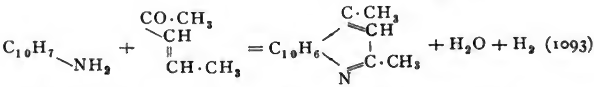
Dimethyl-α-naphtochinolin,

$C_{15}H_{13}N =$ 

Entsteht durch Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf das Reactionsprodukt von Paraldehyd und Aceton:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$$

Aethylidenaceton.



Ferner durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf Acetylaceton (1091).

Zur Darstellung nach COMBES (1091) erhitzt man gleiche Moleküle α-Naphtylamin und Acetylaceton einige Augenblicke auf 100°, löst das zähflüssige Product in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt nun eine halbe Stunde auf 100°. Man giesst dann in viel kaltes Wasser und macht langsam durch Zusatz von Ammoniak alkalisch. Die neue Base scheidet sich dadurch als Oel ab, welches bald zu langen, farblosen Krystallen erstarrt.

Lange Nadeln; Schmp. 44°. Siedep. 360—362° (1091).

Platinsalz. Gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit schnell reducirt wird (1093). Schmp. 260° (1091).

Pikrat, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 223°.

α-Phenyl-α-naphtochinolin, $C_{19}H_{13}N = C_{10}H_6\begin{cases} CH = CH \\ \;\; | \\ N \underset{\alpha}{=\!=} C \cdot C_6H_5 \end{cases}$.

Bildet sich durch Destillation von α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure mit der dreifachen Menge Natronkalk (1174). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol-Aether); Schmp. 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen schwach grüne Fluorescenz. Aus den Lösungen der Base in concentrirten Mineralsäuren wird die Base durch Wasser wieder abgeschieden. Bei Einwirkung reducirender Mittel werden 4 Atome Wasserstoff aufgenommen.

$(C_{19}H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{19}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerother Niederschlag. — Pikrat, $C_{19}H_{13}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Feine Nadeln; Schmp. 167°.

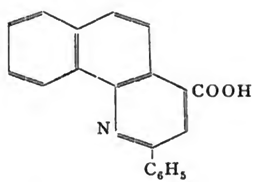
Tetrahydro-α-phenyl-α-naphtochinolin,

$$C_{19}H_{17}N = C_{10}H_6\begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ NH - CH \cdot C_6H_5 \end{cases}.$$

Bildet sich durch Reduction von α-Phenyl-α-naphtochinolin mit Zinn und Salzsäure, besser mit Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung (1174). — Honiggelber, sehr zähflüssiger Syrup; Siedep. oberhalb 400°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; nicht löslich in verdünnten Säuren, fast unlöslich in concentrirter heisser Salzsäure.

α-Phenyl-α-Naphtocinchoninsäure,

$C_{20}H_{13}NO_2 =$



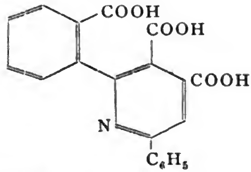
Entsteht durch Wechselwirkung von α-Naphtylamin auf eine Mischung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure, entweder in abgekühlter ätherischer Lösung oder besser in alkoholischer Lösung in der Wärme (1174).

Die Reaction geht vor sich nach der Gleichung:

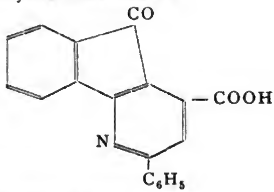
$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$

$$= C_{10}H_6\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}} = CH \\ \qquad | \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Citronengelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol-Aceton); Schmp. 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, löslich in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform, sowie in heissem Eisessig. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht α-Phenyl-α-Naphtochinolin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bilden sich neben Benzoësäure eine α-α'-Diphenylpyridintricarbonsäure;



und α-Phenylpyridin-phenylenketoncarbonsäure:

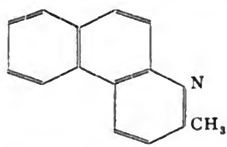


Die Salze sind meistens schwer löslich in Wasser.

$Na \cdot C_{20}H_{12}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Asbestähnliche, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. — Kalium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich in Wasser. — $Ag \cdot A^*$. Unlösliches, weisses Pulver. — $Ca \cdot A^*_2 + 4H_2O$. In Wasser fast unlösliche Flocken. — $Zn \cdot A^*_2$. Citronengelber Niederschlag. — $Pb \cdot A^*_2$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $Cu \cdot A^*_2$. Grüne, unlösliche Flocken.

Aethylester, $C_{20}H_{12}NO_2(C_2H_5)$. Gelbe Nadeln (aus Aether); Schmp. 103°.

β-Naphtochinaldin,

$C_{14}H_{11}N =$ 

Ensteht aus β-Naphtylamin, Paraldehyd und Salzsäure (1113). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Rhombische Tafeln (aus Aether) (1166); Schmp. 82°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N \cdot HCl + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, schwerlösliche Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

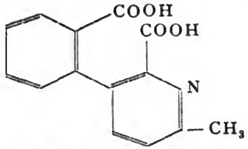
Nitrat, $C_{14}H_{11}N \cdot HNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen. — Sulfat, $C_{14}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + 2HO$. Feine Nädelchen. — Bichromat, $(C_{14}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Pikrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mikroskopische Nädelchen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; Schmp. 220—221°.

Jodmethylat, $C_{14}H_{11}N \cdot JCH_3$. Strohgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). In Alkohol schwer löslich. Schmp. 241—247° (1113, 1166).

Durch Nitrirung sind aus dem β-Naphtochinaldin erhalten worden:

Drei Dinitroverbindungen von den Schmelzpunkten: 226—227°; 230°; 205—212°, eine Tetranitroverbindung vom Schmp. 277° und ein noch nicht analysirtes Nitroprodukt vom Schmp. 250° (1166).

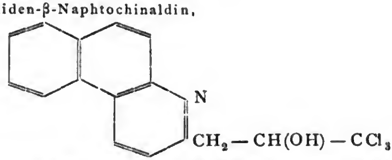
Bei der Oxydation mit **Chromsäure** tritt vollständige Zerstörung ein. Mit **Kaliumpermanganat** in saurer Lösung bildet sich Carboxyphenylpicolincarbonsäure,



und β-Naphtochinolincarbonsäure, $C_{14}H_9NO_2$ (1166).

Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphtochinaldin,

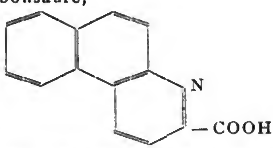
$C_{16}H_{12}NCl_3O$ =



Entsteht durch Einwirkung von Chloral (1 Mol) auf β-Naphtochinaldin (1 Mol.) (1166). — Farblose Rhomben (aus siedendem Benzol); Schmp. 185°. In Wasser und Aether fast unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem mehr löslich. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol.

β-Naphtochinolincarbonsäure,

$C_{14}H_9NO_2$ =



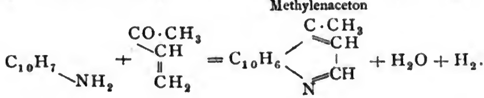
Bildet sich neben Carboxyphenylpicolincarbonsäure bei der Oxydation von β-Naphtochinaldin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (1166). — Krystallinisches Pulver, welches bei 187° unter Gasentwicklung schmilzt. In Wasser fast nicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leichter löslich. Bei der trockenen Destillation entsteht β-Naphtochinolin.

$Na \cdot C_{14}H_8NO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Schüppchen oder Nädelchen (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. — $Ba \cdot A^*_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, beim Kochen krystallinisch. — $Cu \cdot A^*_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grüner, amorpher Niederschlag, nach einiger Zeit krystallinisch.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl$. Haarfeine, gelbe Nadeln. Dissociirt leicht mit Wasser und Alkohol. — **Chlorplatinat**, $(C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen oder mikroskopische, sechsseitige Täfelchen. Wird durch Wasser leicht zersetzt (1166).

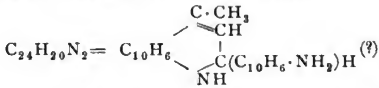
γ-Methyl-β-naphtochinolin, $C_{14}H_{11}N$. **Entsteht** in geringer Menge bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf das Reactionsprodukt von Methylal und Aceton:

$$CH_2(OCH_3)_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2HCl = \underset{\text{Methylenaceton}}{CH_2 : CH \cdot CO \cdot CH_3} + 2CH_3Cl + 2H_2O.$$



Schmp. ca. 112°. (1093).

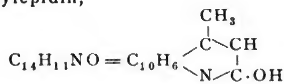
γ-Methyl-α-Amidonaphtylhydronaphtochinolin,



Entsteht in ziemlicher Menge bei der Darstellung des γ-Methyl-β-naphtochinolins (1093). Kurze Prismen; Schmp. 202—203°.

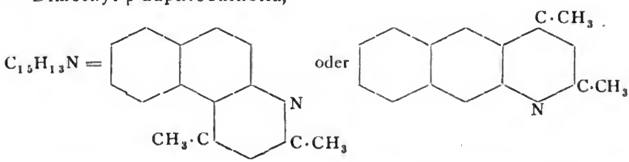
Pikrat, $C_{24}H_{20}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Kurze, gelbe Nadeln. — Jodäthylat, $C_{24}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$. Nadeln.

β-Naphto-α-oxylepidin,



Entsteht durch Kochen von β-Naphtyl-β-imidobuttersäure oder ihres Naphtalids mit concentrirter Salzsäure (1112, 1166, 1167). — Flache Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 286°. Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Naphtolepidin.

Dimethyl-β-naphtochinolin,



Bildet sich unter gleichen Bedingungen wie die α-Verbindung aus β-Naphtylamin und Acetylaceton (1091). — Schmp. 66—67°; destillirt unter starker Röthung bei 380°, wird aber bei der Destillation im Vacuum farblos.

Platinsalz. Grünlichgelb; zersetzt sich gegen 220°.

Sulfosäure, $C_{15}H_{12}N.SO_3H$. Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung der Base, sowie durch direktes Sulfuriren derselben (1091). — Gelbe Krystalle, leichtlöslich in Ammoniak und den Alkalien. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein in Säuren und Alkalien löslicher Körper.

Ein Dimethyl-β-naphtochinolin, welchem dieselbe Constitutionsformel zugeschrieben wird wie dem vorhergehenden, und welches daher trotz des abweichenden Schmelzpunktes vielleicht damit identisch ist, entsteht durch Einwirkung von β-Naphtylamin auf das Reaktionsprodukt von Paraldehyd und Aceton (1093).

Zu seiner Darstellung leitet man Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung in ein durch Kältemischung gekühltes Gemisch von 1 Thl. Paraldehyd mit 2 Thln. Aceton. Die dunkelbraun und schliesslich undurchsichtig gewordene Flüssigkeit wird nach mehrstündigem Stehen zu einer breiartigen Masse von salzsaurem β-Naphtylamin (aus 2½ Thln. concentrirter Salzsäure und 1¼ Thl. β-Naphtylamin) hinzugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt die obenauf schwimmende Flüssigkeit mit der 3—4 fachen Menge Aether aus. Aus letzterem scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle des Dimethyl-β-Naphtochinolins aus, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden können. (1093).

Farblose Nadeln, die sich an der Luft etwas bräunen; Schmp. 126—127°. Destillirt oberhalb 300° unter partieller Zersetzung. In Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, am leichtesten in Chloroform. Es wird von siedendem Wasser wenig aufgenommen; mit Wasserdampf wenig flüchtig. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat scheint eine β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_{11}N(CO_2H)_2$, zu entstehen (1093).

$C_{15}H_{13}N \cdot HNO_3$. Nadeln; Schmp. 181°. — $C_{15}H_{13}N \cdot H_2SO_4$. Feine Nadeln. — $(C_{15}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Nadeln. — $(C_{15}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer, dunkelfleischfarbener Niederschlag. — Pikrat, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Kleine, gelbe Nadeln; Schmp. 215°. — Jodmethylat, $C_{15}H_{13}N \cdot CH_3J$. Bräunliche Nadeln (1093).

Salpetrige Säure bildet durch Einwirkung auf die in Chloroform gelöste Base das Nitrat. In absolut ätherischer Lösung entsteht ein bei 210° noch nicht schmelzender Körper, der aber beim Aufbewahren in das bei 181° schmelzende Nitrat übergeht (1093).

Wird die Base in Chloroformlösung mit Brom behandelt, so entsteht ein aus heissem Chloroform krystallisirbares Salz der Formel $(C_{15}H_{13}N \cdot Br_2)_2HBr$; Schmp. 207°, welches beim Kochen mit 90 proc. Alkohol in bromwasserstoffsaures Dimethylnaphtochinolin übergeht, $C_{15}H_{13}N \cdot HBr + 2H_2O$.

Monosulfonsäure, $C_{15}H_{12}N \cdot SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Durch Lösen der Base in 5 Thn. Nordhäuser Schwefelsäure. — Kleine, farblose Nadeln, in Wasser fast nicht löslich. — Kalisalz krystallinisch. — Kupfersalz grünlichblauer Niederschlag (1093).

Disulfonsäure, $C_{15}H_{11}N(SO_3H)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Durch einstündiges Erhitzen mit 5 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure auf 150—160°. — Feine Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — $Ba \cdot C_{15}H_{11}N(SO_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Cu \cdot C_{30}H_{24}NS_4O_{12} + 5H_2O$. Bläulichweisse Nadeln, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem so gut wie nicht löslich (1093).

Durch Schmelzen der Disulfonsäure mit Kali entsteht eine Oxymonosulfonsäure, $C_{15}H_{11}N(OH)(SO_3H)$ (1093).

Dimethyldihydro-β-naphtochinolin,

$$C_{15}H_{15}N = C_{10}H_6 \begin{cases} C \cdot CH_3 \\ \;\;\| \\ C \cdot CH_3 \\ \;\;| \\ CH_2 \\ NH \end{cases}.$$

Entsteht als jodwasserstoffsaures Salz durch 15 stündiges Erhitzen von α-β-Dimethyl-β-naphtindol mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Jodmethyl auf 100°.

$C_{14}H_{13}N + CH_3J = C_{15}H_{15}N \cdot HJ$ (1090). — Krystalle; Schmp. 115°. In Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Jodhydrat. Fast farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol schwer löslich.

α-Phenyl-β-naphtochinolin, $C_{19}H_{13}N = C_{10}H_6 \begin{cases} CH = CH \\ \qquad\;\; | \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{cases}$ (β). Bildet sich durch Erhitzen von α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure für sich oder besser mit 3 Thln. Natronkalk (1174). — Seideglänzende, zuweilen perlmutterglänzende Nadeln (aus Alkohol-Aether); Schmp. 188°. Sublimirt in feinen Nadeln. Der Geruch des Dampfes erinnert an Diphenyl. Nicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Die Salze sind nur bei Gegenwart freier Säure beständig.

$(C_{19}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Feine, gelbe, in Wasser nicht lösliche Nadeln. — $(C_{19}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe, wenig lösliche Nadeln. — Pikrat, $C_{19}H_{13}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Metallisch glänzende, goldgelbe Blättchen; Schmp. 250°. — Jodäthylat. Orangegelbe Blättchen; Schmp. 232°.

α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure,

$$C_{20}H_{13}NO_2 = C_{10}H_6\begin{cases} C(COOH)=CH \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ N = C\cdot C_6H_5 \\ (\beta) \end{cases}.$$

Entsteht durch Einwirkung von β-Naphtylamin auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder besser in alkoholischer Lösung unter Erwärmen (1174). — Farblose Nadeln (aus Amylalkohol-Eisessig); Schmp. 296° unter CO_2 Entwickelung. In Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform sehr schwer löslich. In Wasser nicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren. Aus ihrer Lösung in concentrirten heissen Säuren fällt sie beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser aus. Die Lösungen fluoresciren nicht (Unterschied von der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure). Beim Erhitzen für sich, glatter bei der Destillation mit Natronkalk entsteht α-Phenyl-β-naphtochinolin. Kaliumpermanganat ist in alkalischer Lösung ohne Einwirkung; in schwefelsaurer Lösung zerstört es die Substanz total. Chromsäure wirkt nicht ein.

Die Salze sind meist in Wasser schwer löslich.

$K\cdot C_{20}H_{12}NO_2 + 5H_2O$. Farblose, seideglänzende Nadeln. — $Na\cdot A^* + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ag\cdot A^*$. Weisser, flockiger Niederschlag. — $Ca.A^*_2 + 6H_2O$. Kurze, farblose Nadeln. — $Cu\,A^*_2 + H_2O$. Als hellgrüne Flocken gefällt, beim Trocknen fast farblos. — $ZnA^*_2 + 2H_2O$. Citronengelbe Flocken. —

27. Naphtacridine.

β-Naphtacridin, $C_{21}H_{13}N = C_{10}H_6\begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix}C_{10}H_6$. Entsteht bei der Darstellung von γ-Methyl-β-naphtochinolin aus β-Naphtylamin, Methylal und Aceton, sowie auch aus Methylal, β-Naphtylamin und Salzsäure bei Abwesenheit von Aceton (1093). — Strohgelbe Nadeln; Schmp. 216°. Es wird von heissem Aceton und Alkohol leicht, von Chloroform sehr leicht aufgenommen, aber sehr schwer von Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön dunkelblau.

Pikrat, $C_{21}H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelber Niederschlag, amorph.

Phenyl-β-naphtacridin, $C_{27}H_{17}N = C_{10}H_6\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N \end{matrix}C_{10}H_6$. Bildet sich durch Schmelzen von 1 Thl. β-Dinaphtylamin mit 1 Thl. Benzoësäure und 1½ bis 2 Thln. Phosphorsäureanhydrid (1095) oder durch 8stündiges Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtylamin mit 3 Thln. Benzoylchlorid am Rückflusskühler (1114). Ferner durch Erhitzen von Benzoyldi-β-naphtylamin mit Chlorzink mit oder ohne Zusatz von Benzoësäure (1114). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 297°. Sublimirbar. Besitzt nur schwach basische Eigenschaften.

Chlorhydrat gegen Wasser unbeständig. — Platinsalz, $(C_{27}H_{17}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, gelbe Nadeln. — Chromat. Rothbraune Nadeln (1095).

Phenylbenz-β-naphtacridin, $C_{23}H_{15}N = C_{10}H_6\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N \end{matrix}C_6H_4$. Aus Phenyl-β-naphtylamin und Benzoësäure (1095). — Sublimirt in farblosen Nadeln; Schmp. 198°.

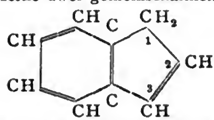
Salzsaures Salz. Nadeln; Schmp. 235°. — Pt Salz. Gelbe Nadeln (1095).

Phenylhydronaphtacridin, $C_{27}H_{19}N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C_{10}H_6$. Bildet sich durch Erhitzen von Benzaldehyd (1 Mol.) mit β-Naphtylamin (2 Mol.) unter Zusatz von Condensationsmitteln (1094). Geht durch Oxydation in Phenyl-β-naphtacridin über.

Anhang.

Indonaphten- oder Indenderivate.

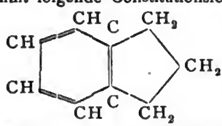
Als Indonaphten oder Inden bezeichnet man einen Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_8, der in seiner Constitution dem Naphtalin sehr ähnlich ist, und den man sich aus einem sechs- und einem fünfgliedrigen Kern so zusammengesetzt denkt, dass die beiden Kerne zwei gemeinschaftliche Kohlenstoffatome besitzen:



Die Kohlenstoffatome im fünfgliedrigen Ringe sind mit 1, 2, 3 bezeichnet worden, und zwar so, dass man bei der CH_2-Gruppe zu zählen beginnt.

Die von einem um zwei Atome Wasserstoff reicheren Kohlenwasserstoff, C_9H_{10}, abgeleiteten Körper bezeichnet man als Hydrindonaphten- oder Hydrindenderivate.

Dem Hydrinden kommt folgende Constitutionsformel zu:



Die Kohlenwasserstoffe Indonaphten und Hydrindonaphten sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden, wohl aber eine ziemliche Zahl von gut charakterisirten Derivaten derselben.

3-Methylindonaphten, 3-Methylinden,

$$C_{10}H_{10} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 & (1) \\ \quad \gt CH & (2). \\ \diagdown C \cdot CH_3 & (3) \end{matrix}$$

Entsteht durch anhaltendes Kochen von 3-Methylinden-2-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2$, glatt durch Destillation derselben über Natronkalk (1099, 1098, 1108). — Flüssig; Siedep. 205—206°. Der Geruch erinnert an Naphtalin. Es verharzt an der Luft, ebenso durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Durch Einwirkung von Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol, sowie durch Jodwasserstoff und Phosphor liess sich kein gesättigter Kohlenwasserstoff daraus gewinnen (1108).

3-Methylinden-2-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \quad \gt C \cdot COOH. \\ \diagdown C \cdot CH_3 \end{matrix}$

Dargestellt durch kurzes gelindes Erwärmen von Benzylacetessigester mit etwa der 6 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen des Produktes in Wasser.

$$C_6H_5\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \quad\rangle CH\cdot COOH\\ CO\cdot CH_3\end{array} = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \quad\rangle C\cdot COOH\\ \diagdown C\cdot CH_3\end{array} + H_2O$$ (1098, 1099, 1108).

Nadeln; Schmp. 200°. Destillirt grösstentheils unzersetzt, liefert aber bei längerem Sieden, besser beim Glühen mit Natronkalk Kohlensäure und Methylindonaphten. Natriumamalgam reducirt zu 3-Methylhydrinden-2-carbonsäure. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat entsteht Phtalsäure. Beim Schmelzen mit wasserhaltigem Kali färbt sich die Schmelze an der Oberfläche blau mit grüngelbem Metallglanz. Beim Stehen über Brom wird 1 Mol. Brom aufgenommen unter Bildung von 3-Methylinden-2-carbonsäuredibromid (s. d.)

Methyläther. Glänzende Nadeln (aus Methylalkohol); Schmp. 78°.

Chlormethylindencarbonsäuremethyläther, $C_{10}H_8Cl\cdot COO\cdot CH_3$. Bildet sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 1-Brom-1-methylinden-2-carbonsäure (1108). — Seideglänzende Nadeln; Schmp. 84°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Natronlauge entsteht eine prachtvolle, blaue Färbung.

1-Brom-1-methylinden-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CBr(CH_3)\\ \quad\rangle C\cdot COOH\\ \diagdown CH\end{array}$$

Entsteht durch Einwirkung von Brom auf 3-Methylinden-2-carbonsäure in Eisessiglösung (1108). — Kleine Nädelchen (aus Eisessig); Schmp. 245°. In Alkohol und Benzol schwer löslich, in Aether und Wasser unlöslich.

Methyläther, $C_{11}H_8Br\cdot COO\cdot CH_3$. Mittelst Bromwasserstoff und Methylalkohol darstellbar, sowie durch Einwirkung von Brom auf Methylindencarbonsäureester in Chloroformlösung (1108). — Flache Kryställchen; Schmp. 98—100°.

Dichlorindon, Dichlorindenketon, Phenylendichloracetylenketon, $C_9H_4Cl_2O = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown CCl\diagup\end{array}CCl$. Entsteht durch Oxydation von Phenylendichloracetylenglykolsäure, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(OH)\cdot CO_2H\\ \quad\rangle CCl\\ \diagdown CCl\end{array}$, mit Chromsäure (892), sowie durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine aus Phenylpropiolsäure und Chlor entstehende Dichlorzimmtsäure (1104). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure); Schmp. 89—90°. Mit Wasser und Alkodämpfen leicht flüchtig. Erinnert im Geruch an Chinon. Gegen Phosphorpentachlorid und Zinnchlorür beständig. Addirt leicht 2 At. Chlor oder Brom. — Mit Mononatriummalonsäureäthyläther entsteht ein Körper $C_{25}H_{14}O_5$. Orangegelbe Nädelchen; Schmp. 194° (1104).

Hydroxylaminderivat, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C:N\cdot OH\\ \quad\rangle CCl\\ \diagdown CCl\end{array}$. Durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung (892). — Lange, hellgelbe Nadeln; Schmp. 120°. In warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Wird von Alkali unverändert gelöst.

Methylaminderivat, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CO\\ \quad\rangle Cl\\ \diagdown C\cdot NH\cdot CH_3\end{array}$. Bildet sich durch Uebergiessen des Dichlorindenketons mit kaltem Alkohol und Zusatz von Methylamin (892), sowie durch Einwirkung des letzteren auf Trichlorketohydrinden, $C_9H_5Cl_3O$ (894). — Lange, dunkelrothe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig) Schmp. 195°. In Benzol schwer löslich. Salzsäure spaltet in Methylamin und Phenylenchloroxyacetylenketon, $C_6H_4\cdot C_2Cl\cdot O\cdot OH$; Alkali wirkt analog in der Wärme (892).

Dimethylaminderivat, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right\rangle CCl$. Analog der vorigen Verbindung dargestellt (892). — Lange, tiefrothe Nadeln (aus Alkohol), die sich beim Stehen in dicke, fast quadratische Tafeln umwandeln; Schmp. 140°. Besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet ein gelbes, krystallinisches Platindoppelsalz. Bei kurzem Stehen der salzsauren Lösung scheidet sich Phenylenchloroxyacetylenketon aus, welches sich auch durch Einwirkung von Alkali (neben Dimethylamin) bildet.

Anilinderivat, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}\right\rangle CCl$. Intensiv rothe, feine Nadeln; Schmp 203—204°. Beim Erwärmen mit Alkali oder Salzsäure wird es analog den andern Aminderivaten gespalten (892).

Phenylendichloracetylenglykolsäure, Dichloroxyindencarbonsäure, $C_{10}H_6Cl_2O_3 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH)CO_2H\\ CCl\end{array}\right\rangle CCl + H_2O$. Entsteht durch Lösen von Dichlor-1-2-naphtochinon in verd. kalter Natronlauge (891) durch Lösen des Chlorids des Dichlor-1-2-naphtochinons in conc. Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol (896) und durch Einwirkung von Alkali auf Tetrachlor-β-ketonaphtalin.

Die Bildung der Phenylendichloracetylenglykolsäure aus Dichlor-1-2-naphtochinon kann man sich folgendermassen vorstellen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - CO\\ CCl = CCl\end{array}\right. + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH)(OH) - COOH\\ CCl = CClH\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH)(OH) - COOH\\ CCl = CClH\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH) - COOH\\ CCl\end{array}\right\rangle CCl$$

Feine Nadeln; Schmp. 98—100° In Alkohol und Essigsäure leicht, in Wasser schwerer löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, kann aber aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirt werden. Alkali oder Barytwasser spalten Kohlensäure ab. Chromsäure oxydirt zu Phenylendichloracetylenketon (892).

Methylester, $C_{10}H_5Cl_2O_3\cdot CH_3$. Dicke Blättchen; Schmp. 137—138°. Aus diesem entsteht durch Acetylchlorid das Acetylderivat $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OC_2H_3O)COO\cdot CH_3\\ CCl\end{array}\right\rangle CCl$; Schmp. 75—76° (891).

Dibromindon, Dibromindenketon, Phenylendibromacetylenketon, $C_9H_4Br_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CBr\end{array}\right\rangle CBr$. Entsteht durch Erwärmen von Dibromzimmtsäure (Schmp. 100°) oder des Gemenges von α- und β-Dibromzimmtsäure mit conc. Schwefelsäure:

$$C_6H_5\left\langle\begin{array}{l}CO\,OH\\ CBr\end{array}\right\rangle CBr = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CBr\end{array}\right\rangle CBr + H_2O \text{ (1097, 1104).}$$

Orangegelbe Nadeln; Schmp. 123°. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Dichlorindon. Durch Einwirkung von Brom entsteht Tetrabromhydrindon, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CBr_2\end{array}\right\rangle CBr_2$ (1104) (s. d.)

Oxim, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{:}NOH\\ CBr\end{array}\right\rangle CBr$. Nadeln; Schmp. 198° (bei raschem Erhitzen höher).

Anilid, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CNH\cdot C_6H_5\end{array}\right\rangle C\cdot Br$. Hellrothe Nadeln; Schmp. 170°. In Alkali löslich.

Piperidobromindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C\cdot N\cdot C_5H_{10}\end{smallmatrix}>CBr$. Hellrothe, schiefwinklige Tafeln, welche bei 117° schmelzen, aber schon vorher dunkel werden.

Tribromindonoxim, $C_6H_2Br<\begin{smallmatrix}C(NOH)\\CBr\end{smallmatrix}>CBr$. Aus Dibromindonoxim und Brom (1104). — Goldgelbe, seideglänzende Nädelchen; Schmp. 217—218° unter Zersetzung.

Chlorbromindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CBr\end{smallmatrix}>CCl$. Bildet sich aus Dichlorindon durch längeres Kochen mit Bromkalium in alkoholischer Lösung (1104). — Gelbe Nädelchen; Schmp. 105°. Mit Anilin entsteht das auch aus Dichlorindon sich bildende Anilidochlorindon; Schmp. 200°.

Bromjodindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CJ\end{smallmatrix}>CBr$. Aus Dibromindon und Jodkalium (1104). — Kurze, zugespitzte, gelbrothe Prismen; Schmp. 163°.

Chloroxyindon, Phenylenchloroxyacetylenketon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(O)H\end{smallmatrix}>CCl$. Entsteht durch Spaltung der Aminderivate des Dichlorindenketons, $C_9H_4Cl_2O$, mit Alkali oder besser mit Salzsäure und etwas Alkohol (892); ferner durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Dichlorindon (1104) und bei der Einwirkung von Alkali auf 2-Dichlorketoxyhydrindocarbonsäure und auf 2-Chlorbromketoxyhydrindocarbonsäure (1109). Beim Lösen von Chlorbromdiketohydrinden in Natronlauge entsteht es neben Dibromchlormethan resp. Bromoform (1109).

Atlaslänzende, breite Blätter (aus verd. Alkohol unter Zusatz von etwas HCl), compacte Krystalle (aus Ligroin); Schmp. 114°. Mit Anilin entsteht derselbe Körper wie aus Phenylendichloracetylenketon. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom entsteht Dichlordiketohydrinden, resp. Chlorbromdiketohydrinden (895, 1109).

Durch schmelzendes Kali wird das Chloratom nicht eliminirt. Mit PCl_5 entsteht eine bei 124—125° schmelzende Verbindung (892).

Bromoxyindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\COH\end{smallmatrix}>CCl$. Aus Dibromindon durch Lösen in Alkohol unter Zusatz von Natron (1104), sowie durch Kochen von 2-Dibromketooxyhydrindocarbonsäure mit Wasser oder Lösen derselben in kalter Natronlauge (1109). Ferner aus Dibromdiketohydrinden durch Natronlauge (1109). — Feine, gelbliche Nädelchen; Schmp. 119°. In Wasser wenig, in Alkalien leicht löslich. Löst sich ferner leicht in Alkohol, Essigsäure und Benzol. Erleidet beim Umkrystallisiren leicht Veränderung.

Hydrindenderivate.

Hydrinden, C_9H_{10}, s. pag. 509.

Hydrindonaphtencarbonsäure, Hydrindencarbonsäure, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Entsteht durch Destillation von Hydrindendicarbonsäure (1100).

Zu ihrer Darstellung fügt man zu der noch warmen Lösung von 2 At. Natrium in der 8fachen Menge Alkohol die 3fache Menge absolut trocknen Aethers, dann 1 Mol. Acetessigester und schliesslich 1 Mol. o-Xylylenbromid (in der fünffachen Menge Aether gelöst). Nach mehrstündigem Stehen wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift und der Alkohol vollständig abdestillirt. Die neue Säure wird dann aus dem mit Wasser aufgenommenen Destillationsrückstande mit Schwefelsäure ausgefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten (1101).

Nadeln; Schmp. 130°. Unzersetzt destillirbar. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die o-Carbonsäure der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOH\\CO\cdot COOH\end{smallmatrix}$, und daneben etwas Phtalsäure (1101).

Hydrindendicarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}{>}C(CO_2H)_2$. Entsteht durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Natriummalonsäureester (1100, 1102):

$$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{smallmatrix} + Na_2C{<}\begin{smallmatrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix} = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}{>}C{<}\begin{smallmatrix}CO_2\cdot C_2H_5\\CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix} + 2NaBr.$$

Rhombische Blätter (aus Wasser); Schmp. 199°. Einige Grade höher erhitzt liefert sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung die Hydrindenmonocarbonsäure.

$Ag_2\cdot C_{11}H_8O_4$. Amorpher Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch wird.

1-Methylhydrinden-2-carbonsäure,

$$C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO_2H.$$

Bildet sich durch Reduction von 1-Methylinden-2-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2$, mit Natriumamalgam (1098, 1108). — Kleine Nadeln (aus heissem Wasser); Schmp. 80°. In Alkohol und Aether leicht löslich. In Wasserdampf kaum flüchtig. Destillirt unzersetzt bei 300—310°. Bei längerem Kochen scheint Anhydridbildung stattzufinden.

$Ag\cdot C_{11}H_{11}O_2$. Krystallinisch. — $Ba\cdot(C_{11}H_{11}O_2)_2\cdot 4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich.

3-Methylinden-2-carbonsäuredibromid, Dibrommethylhydrindencarbonsäure, $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CBr(CH_3)\end{smallmatrix}{>}CBr\cdot CO_2H$. Aus 3-Methylinden-2-carbonsäure durch Stehenlassen über Brom (1108). — Weisse Krusten (aus Aether); Schmp. 215° unter Zersetzung.

Methyläther, $C_{10}H_9Br_2\cdot COO\cdot CH_3$. Lange Nadeln; Schmp. 157°.

1-3-Diketohydrinden, $C_9H_6O_2 = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}CH_2$. Isomer mit Methylenphtalid. Bildet sich sehr leicht beim Erwärmen des Diketohydrindencarbonsäureesters mit Alkali (1096). — Glänzende Nädelchen; Schmp. 129—131° unter Zersetzung. In heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Aether und heissem Ligroin, sehr schwer in kaltem Ligroin und in Wasser. Verdünntes Alkali und Soda lösen den Körper mit intensiv gelber Farbe zu einer Säure $C_{18}H_{10}O_3$, deren Salze intensiv gefärbt sind.

1-3-Diketohydrindenphenylhydrazin, $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C{=}N_2H\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}{>}CH_2$. Aus Diketohydrinden und salzsaurem Phenylhydrazin in wässrig alkoholischer Lösung (1096). — Gelbe, haarfeine Nädelchen; Schmp. 162—163°. Eisenchlorid färbt die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure intensiv blaugrün.

Isonitroso-Diketohydrinden, $C_9H_5NO_3 = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}C = N\cdot OH$. Durch Versetzen der Lösung von Diketohydrinden in verdünnter Natronlauge mit Natriumnitrit und Eingiessen der Lösung in verdünnte Schwefelsäure (1096). — Dreieckige Blättchen (aus Eisessig) Schmp. 197—198°. In Alkali löslich.

Diketohydrindencarbonsäureäthylester, $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. Entsteht durch Versetzen seiner Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (1096). — Feine, gelbe Nädelchen; Schmp. 75—78°. In Wasser unlöslich, in Alkohol,

Aether, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief roth. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. In Alkali und Soda, in letzterem unter CO_2 Entwickelung, sehr leicht löslich. Die freie Säure und ihre Salze scheinen nicht darstellbar zu sein, da bei gelindem Erwärmen der Lösung in verdünntem Alkali und Ansäuern lebhafte Kohlensäureentwicklung eintritt.

Die Natriumverbindung, $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C\langle{COOC_2H_5 \atop Na}$, bildet sich durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Phtalsäureester bei Gegenwart von Essigester (1096):

$$C_6H_4\langle{COO\cdot C_2H_5 \atop COO\cdot C_2H_5} + CH_3\cdot COO\cdot C_2H_5 + NaO\cdot C_2H_5$$
$$= C_6H_4\langle{CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 \atop COO\cdot C_2H_5} + 2C_2H_5OH.$$

Natriumbenzoylessig-o-carbonsäurediäthylester

$$C_6H_4\langle{CO-CHNa\cdot COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CNa\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Feine, gelbe Nädelchen (aus Wasser). Sehr beständig. Die gelbe wässrige Lösung giebt mit Salzen der Schwermetalle gelbe Niederschläge.

Kupferdiketohydrindencarbonsäuureester, $(C_{12}H_9O_4)_2Cu$. Derbe, grüne Krystalle.

Methyldiketohydrindencarbonsäureester,

$$C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3)COOC_2H_5.$$

Entsteht aus Natriumdiketohydrindencarbonsäureester durch Austausch des Natriums gegen die Methylgruppe mittelst Jodmethyl (1096). — Kleine, sternförmig gruppirte Prismen (aus niedrig siedendem Ligroin). Schmp. 72—74°.

Dichlordiketohydrinden, $C_9H_4Cl_2O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$. Entsteht durch Oxydation der Dichlordiketooxyhydrindocarbonsäure, $C_6H_4\langle{C\langle{OH \atop COOH} \atop CO}\rangle CCl_2$, mittelst Chromsäure (895) und durch Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung von Chloroxyindon: $C_6H_4\langle{CO \atop C(OH)}\rangle\!\!= CCl$ (895, 1104). Ferner aus Chloroxynaphtochinon durch unterchlorige Säure (979, 1109). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure); Schmp. 125° (1109); 147° (1104). Es löst sich in verdünntem Natron farblos auf ohne Bildung einer Spur von gechlortem Methan (im Gegensatz zum Dibromid und der Chlorbromverbindung). Die Flüssigkeit enthält dann Phtalsäure und wirkt stark reducirend auf ammoniakalische Silberlösung. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht Dichloracetophenoncarbonsäure, $C_6H_4\langle{CO\cdot CHCl_2 \atop COOH}$ (1109, 1110). Unterchlorige Säure bildet Dichlorbromacetophenon-o-carbonsäure, $C_6H_4\langle{CO-CCl_2Br \atop COOH}$ (1110).

2-Dichlorketoxyhydrindocarbonsäure,

$$C_{10}H_6Cl_2O_4 + H_2O = C_6H_4\langle{C(OH)\cdot COOH \atop CO}\rangle CCl_2, H_2O.$$

Entsteht durch Lösen der Hydrate des Tetrachlordiketohydronaphtalins in verdünntem kohlensaurem Alkali [neben etwas Trichlorvinylbenzoylameisensäure, $C_6H_4\begin{cases}CO-COOH\\ CCl=CCl_2\end{cases}$ (895)]; ferner durch Lösen des Dichlortriketohydronaphtalins, $C_6H_4\begin{cases}CO-CO\\ \quad\;\; |\\ CO-CCl_2\end{cases}$, in Natriumcarbonat und durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chloroxynaphtochinon (1109).

Die Bildung aus Dichlortriketohydronaphtalin kann man folgendermaassen formuliren:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CO\\ \quad\;\; |\\ CO-CCl_2\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}C(OH)(OH)-COOH\\ CO-CCl_2H\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(OH)(OH)-COOH\\ CO-CCl_2H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(OH)-COOH\\ \quad >CCl_2\\ CO\end{cases}.$$

Lange, fast rechtwinklige Prismen (aus heisser Salzsäure), deren Schmelzpunkt je nach der Grösse der Krystalle und der Art des Erhitzens verschieden ist, meist bei 127—128° (unter Blasenbildung). Aus Aether-Benzin entstehen glänzende monokline Prismen; Schmp. 131—132° (zuweilen höher).

Durch vorsichtiges Erhitzen kann das Krystallwasser entfernt werden. Die wasserfreie Säure nimmt bei der Krystallisation aus Aether-Benzin letzteres auf und schmilzt zunächst bei 70°, dann bei 135—136°. Sie nimmt das Hydratwasser leicht wieder auf.

Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge farblos auf; die Lösung zersetzt sich erst in der Wärme unter Bildung von Chloroxyindon. Durch Oxydation entsteht Dichlordiketohydrinden.

Methyläther, $C_6H_4\begin{cases}C(OH)-COO\cdot CH_3\\ \quad >CCl_2\\ CO\end{cases}$. Glänzende, monokline Krystalle. Schmelzpunkt 121—122°. Mit Acetylchlorid liefert derselbe ein bei 125° schmelzendes Acetylderivat.

Trichlorketohydrinden, Phenylentrichloräthylenketon, $C_9H_5Cl_3O = C_6H_4\begin{cases}CO\\ CHCl\end{cases}\!\!>CCl_2$. Bildet sich durch Oxydation von Trichloroxyhydrindencarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}C(OH)\cdot CO_2H\\ \quad >CCl_2\\ CHCl\end{cases}$, mit verdünnter Chromsäure (894). — Dicke, zugespitzte Nadeln oder Prismen; Schmp. 58—59°. Geruch an Benzophenon erinnernd. Es ist mit Wasserdampf langsam flüchtig und in den gewöhnlichen Lösungsmittteln leicht löslich. — Hydroxylamin wirkt nicht ein; mit Methylamin entsteht das Derivat des Phenylendichloracetylenketons. In kohlensaurem Natron nicht löslich, in kaustischem Natron löslich unter Bildung von o-Dichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\ C_2HCl_2\end{cases}$.

Trichloroxyhydrindencarbonsäure, Trichloräthylenphenylenglykolsäure, $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_4\begin{cases}C(OH)\cdot CO_2H\\ \quad >CCl_2\\ CHCl\end{cases}$. Entsteht durch Lösen von Trichlordiketohydronaphtalinhydrat in verdünnter kalter Natronlauge oder Sodalösung (894). — Oelig.

Methyläther, $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)COO\cdot CH_3\\ CCl_2\\ CHCl\end{matrix}\right.$. Glänzende Krystalle; Schmp. 150°. Mit Acetylchlorid entsteht aus letzterem ein Acetylderivat. Nadeln; Schmp. 114—116°.

Chlorbromdiketohydrinden, $C_9H_4ClBrO_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CClBr$. Entsteht aus dem Körper $C_{10}H_6ClBrO_4$ durch Kochen mit Wasser (979), sowie durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Chloroxyindon in Eisessig (895) oder von Chlor auf Bromoxyindon (1109). Ferner durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Bromoxynaphtochinon (979) und durch Oxydation von Chlorbromketooxyhydrindocarbonsäure (1109). — Blättchen; Schmp. 146—147°. Beim Lösen in verdünntem Alkali entsteht Chloroxyindon und Dibromchlormethan (1109). Unterchlorige Säure liefert Chlordibromacetophenon-o-carbonsäure, $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-CClBr_2\\COOH\end{matrix}\right.$ (1110).

2-Chlorbromketoxyhydrindocarbonsäure,

$$C_{10}H_6ClBrO_4 + H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)-COOH\\ CClBr\\ CO\end{matrix}\right., H_2O.$$

Bildet sich durch Lösen des Chlorbromtriketonaphtalins, $C_6H_6\left<\begin{matrix}CO-CO\\ |\\ CO-CClBr\end{matrix}\right.$, in kohlensaurem Natron, sowie aus Chloroxy- und aus Bromoxynaphtochinon durch unterbromige, resp. unterchlorige Säure (1109). — Dicke, glänzende Nadeln (aus heisser Salzsäure); Schmp. 126—127° (unter Blasenbildung). Aus Aether-Benzin krystallisirt die Säure in flächenreichen, monoklinen Prismen von etwas höherem Schmelzpunkt. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt sie das Krystallwasser ab. Zersetzt sich durch Kochen mit Wasser und durch verdünnte Natronlauge schon in der Kälte unter Bildung von Chloroxyindon. Durch Oxydation bildet sich glatt Chlorbromdiketohydrinden.

Methyläther. Schmp. 134—135°. — Acetylverbindung des Methyläthers. Schmelzpunkt 136—137°.

Dibromdiketohydrinden, $C_9H_4Br_2O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CBr_2$. Bildet sich durch mehrstündiges Stehen von Diketohydrinden mit der doppelten Quantität Brom in Eisessiglösung (1096), ferner neben Bromoxynaphtochinon (Schmelzpunkt 196·5°) beim Kochen von Dibromtriketonaphtalinhydrat (979) und durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von salzsaurem Amido-1-4-Naphtochinonimid (980). Ferner aus Bromoxynaphtochinon durch unterbromige Säure (979), und aus Bromoxyindon durch Brom (1104).

Tafelförmige Krystalle; Schmp. 176—177°. In Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwerer löslich. Ferner löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und besonders in Benzol und Chloroform. Wird von Natron mit gelbrother Farbe gelöst, wobei allmählich Phtalsäure, Bromoform und Bromoxyindon gebildet werden. Unterchlorige Säure liefert Chlordibromacetophenon-o-carbonsäure, $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-CClBr_2\\COOH\end{matrix}\right.$ (1110).

2-Dibromketooxyhydrindocarbonsäure,

$$C_{10}H_6Br_2O_4 + H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)CO_2H\\ CBr_2\\ CO\end{matrix}\right., H_2O.$$

DurchEinwirkung vonBrom auf eine Lösung vonBromoxynaphtochinon in kohlensaurem Natron oder durch Lösen des Dibromtriketonaphtalins, $C_6H_4\langle{}^{CO-CO}_{CO-CBr_2}$, in kalter verdünnter Sodalösung (1109). — Nadeln (aus heisser Salzsäure); Schmp. 126—127°. Monokline Krystalle (aus Aether-Benzin); Schmp. bis zu 137—138° unter Entwicklung von Wasserdampf. Wasserfrei schmilzt die Säure bei 170°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser rasch unter Bildung von Bromoxyindon, ebenso beim Lösen in kalter Natronlauge. Bei der Oxydation bildet sich Dibromketohydrinden.

Methylester. Schmp. 137°. Das Acetylderivat des Methylesters bildet glänzende Blättchen.

Tetrachlorhydrindon, Phenylentetrachloräthylenketon, Tetrachlorhydrindenketon, $C_9H_4Cl_4O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CCl_2}\rangle CCl_2$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in die warme essigsaure Lösung von Dichlorindenketon, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CCl}\rangle CCl$ (893). — Monokline Krystalle oder dicke, gestreifte Nadeln; Schmp. 107—108°, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur. Der Geruch des Dampfes erinnert an Hexachloräthan. Wird von schwefliger Säure in alkoholischer Lösung nicht verändert; Zinnchlorür regenerirt das Dichlorindenketon, $C_9H_4Cl_2O$. Es macht aus Jodkalium kein Jod frei. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht beim Kochen kein Oxim; erst bei höherer Temperatur wirkt das Hydroxylamin ein unter Entziehung von 2 Atomen Chlor und Bildung des Oxims des Dichlorindenketons. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol entsteht o-Trichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4\langle{}^{COOH}_{CCl=CCl_2}$ (893).

Dichlordibromhydrindon, Phenylendichlordibromäthylenketon, Dichlordibromhydrindenketon, $C_9H_4Cl_2Br_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CClBr}\rangle CClBr$. Dargestellt wie die Tetrachlorverbindung oder durch Zusammenreiben des Dichlorindons mit Brom (893) oder durch Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung von Dibromindon (1104). Gleicht dem Chlorderivat, ist aber weniger beständig. Schmp. zwischen 114 und 131°, je nach der Art des Erhitzens. Schweflige Säure, Zinnchlorür und Jodkalium nehmen das Brom fort unter Bildung von Dichlorindon. Mit Hydroxylamin und Anilin entstehen die Derivate des Dichlorketons, $C_9H_4Cl_2O$. Mit verdünnter Natronlauge bildet sich o-Dichlorbromvinylbenzoësäure, $C_6H_4\langle{}^{COOH}_{CCl=CClBr}$ (893).

Verbindung $C_9H_5Br_2NO = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C:NH}\rangle CBr_2$. Entsteht durch Erhitzen der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO-CBr_2}_{C(NH)-CO_2H}$ mit concentrirter Schwefelsäure auf 140°, wobei CO_2 und HBr abgespalten werden (980, 1003). — Hellgelbe Nadeln; Schmp. 237°. Wird durch Erhitzen mit Alkali zersetzt. Bei höherem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Brom, Bromwasserstoff, Kohlensäure und Phtalsäure.

Tetrabromhydrindon, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CBr_2}\rangle CBr_2$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Dibromindon nach Zusatz von etwas Chloroform (1104) — Glän-

zende Prismen (aus Eisessig oder Chloroform); Schmp. 124°. Beim Kochen mit Alkohol wird Dibromindon regenerirt (1094, 1104).

Bei Einwirkung von Alkali auf Tetrabromhydrindon entsteht Tribromvinylbenzoësäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{CCr=CBr_2}$ (1104).

Oxim, $C_6H_4{<}^{C(NOH)}_{CBr_2}{>}Br_2$ (?) Schmp. 214°.

Diphensuccinden, $C_{16}H_{14} = \begin{array}{l} C_6H_4-CH-CH_2 \\ \mid \qquad\ \mid \qquad \mid \\ CH_2-CH-C_6H_4 \end{array}$. Entsteht aus Diphensuccindon durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 170—180°. (1105). — Feine Nädelchen; Schmp. 100°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Diphensuccindon, $C_{16}H_{10}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4-CH-CO \\ \mid \qquad\ \mid \qquad \mid \\ CO-CH-C_6H_4 \end{array}$. Bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β-Diphenylbernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \qquad\quad \mid \\ COOH-CH-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-CH-CO \\ \mid \qquad\ \mid \qquad \mid \\ CO-CH-C_6H_4 \end{array} + 2H_2O \text{ (1105, 1107).}$$

Diphensuccindon.

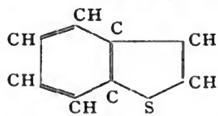
Krystalle; Schmp. 202°. Bei der Behandlung mit Alkali entsteht eine geringe Menge eines isomeren Körpers vom Schmp. 280—290°.

Dioxim, $\begin{array}{l} C_6H_4-CH-C(NOH) \\ \mid \qquad\ \mid \qquad \mid \\ (NOH)C-CH-C_6H_4 \end{array}$. Kleine Nadeln; Schmp, 254°.

Diphenylhydrazid, $\begin{array}{l} C_6H_4-CH-C(N_2HC_6H_5) \\ \mid \qquad\ \mid \qquad \mid \\ (N_2HC_6H_5)C-CH-C_6H_4 \end{array}$. Gelbliche, flache Nadeln; Schmp. 260—270° unter Schwärzung.

Oxythionaphten.

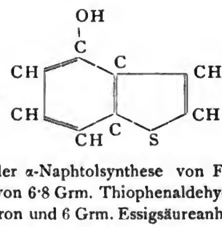
Als Thionaphten bezeichnet V. Meyer die hypothetische Verbindung



»welche ein gemischtes Naphtalin der Thiophen- und Benzolreihe darstellt« (1111).

Dieser Körper selbst ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, wohl aber ein Derivat desselben, das

Oxythionaphten,

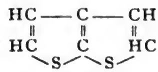
$C_8H_6SO =$ 

Dasselbe entsteht analog der α-Naphtolsynthese von Fittig und Erdmann, durch etwa 6stündiges Erhitzen von 6·8 Grm. Thiophenaldehyd, 10 Grm. scharf getrocknetem bernsteinsaurem Natron und 6 Grm. Essigsäureanhydrid auf 135° (1111). — Kleine Prismen (aus Alkohol und Aether); sublimirt in langen Nadeln von phenol-

artigem Geruch; Schmp. 72°. In Wasser schwer, in verdünntem Alkali leicht löslich. — In alkalischer Lösung giebt es mit Diazobenzolsulfosäure eine intensiv orangerothe Färbung ($C_6H_4\langle{}^{SO_3K}_{N=N-C_8H_4S\cdot OH}$), mit Diazobenzolchlorid eine gelbe, krystallinische Fällung ($C_6H_5-N=N-C_8H_4S\cdot OH$).

In der wässrigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine Fällung von violetten Flocken; Chlorkalk eine grüne, dann violette Färbung; Bromwasser eine Trübung. Beim Erwärmen mit Chloroform in alkalischer Lösung entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung (Naphtolreaktion). Die hellgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure liefert mit Isatin eine violette Färbung. Aus der Lösung in concentrirter Salpetersäure fallen durch Wasser orangerothe Flocken, welche in Alkalien mit braunrother Farbe löslich sind. Nitrosodimethylanilin erzeugt in alkoholischer Lösung eine prächtig blaue Färbung (analog der Bildung von Naphtolblau) (1111).

Thiophten,

$C_6H_4S_2 =$ 

Entsteht in geringer Ausbeute durch Destillation von Citronensäure (oder Tricarballylsäure) mit Phosphortrisulfid (1149). — Oel, bei —10° noch flüssig; Siedep. 224—226° (corrig.). Geruch schwach nicht unangenehm; nicht an Schwefelverbindungen, sondernan reine Theerkohlenwasserstoffe erinuernd. Es giebt die Indopheninreaction in der Kälte erst bei längerem Stehen, bei gelindem Erwärmen sofort.

Pikrinsäureverbindung, $C_6K_4S_2, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln; Schmp. 133°. In Alkohol und Benzol leicht löslich.

Durch Einwirkung von Brom entsteht ein

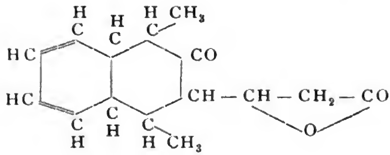
Tetrabromthiophten, $C_6Br_4S_2$. Lange, weisse Nadeln (aus Benzol). Schmp. 172°. Wird durch alkoholisches Kali nicht verändert.

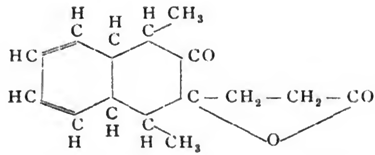
Santonin.*)

---

*) 1) KAHLER, Arch. Pharm. 34, pag. 318; 35, pag. 216. 2) ALMS, Arch. Pharm. 34, pag. 319; 39, pag. 190. 3) GROSSCHOPFF, Arch. Pharm. [2] 128, pag. 210. 4) CALLOUD, Jahresber. 1849, pag. 487. 5) MIALHE u. CALLOUD, Journ. Pharm. [3] 4, pag. 387. 6) TROMMSDORFF, Ann. 11, pag. 190, 204. 7) GUILLEMETTE, Ann. 36, pag. 333; Journ. de pharm. 26, pag. 152. 8) BUSCH, Journ. pr. Chemie 35, pag. 322. 9) Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht von A. HUSEMANN, A. HILGER u. TH. HUSEMANN. 2. Aufl., pag. 1514. 10) SACCHI, Jahresber. 1873, pag. 846. 11) WAAGE, Jahresber. 1873, pag. 846. 12) STRÜVER, Jahresber. 1876, pag. 617; 1878, pag. 830. 13) HESSE, Ann. 176, pag. 125. 14) CARNELUTTI u. NASINI, Ber. 1880, pag. 2210. 15) NASINI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 135. 16) BUIGNET, Journ. Pharm. [3] 40, pag. 252. 17) HELDT, Ann. 63, pag. 10. 18) CANNIZZARO u. SESTINI, Ber. 1873, pag. 1201; Gazz. chim. ital. 3, pag. 241. 19) SESTINI, Jahresber. 1876, pag. 622. 20) GANNIZZARO u. FABRIS, Ber. 1886, pag. 2260. 21) WAGNER, Ber. 1887, pag. 1662. 22) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 410; Ber. 1879, pag. 1574; Ber. 1880, pag. 1516. 23) HESSE, Ber. 1873, pag. 1280. 24) HVOSLEF, Förhandl. vid Skandinaviska Naturforskaremötat 1863, pag. 304; Ber. 1873, pag. 1471. 25) BAUFI u. CHIOZZA, Ann. 91, pag. 112. 26) PAWLEWSKI, Ber. 1885, pag. 2900. 27) CANNIZZARO, Ber. 1885, pag. 2746. 28) CRISTALDI, Atti d. R. Acc. d. Lincei 1887, Bd. I., pag. 521; Ber. 1887, pag. 708 R. 29) SESTINI, Bull. soc. chim. 5, pag. 202. 30) STRÜVER, Jahresber. 1878, pag. 822. 31) LEPAGE, Jahresber. 1876, pag. 618. 32) CANNIZZARO u. AMATO, Ber. 1874, pag. 1103. 33) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Jahresber. 1878, pag. 828. 34) CANNIZ-

Santonin,

$C_{15}H_{18}O_3$ = 

oder  (?) (27)

Vorkommen im Levantinischen, Berberischen und Russischen Wurmsamen *(Sem. Cinae* s. *Santonici)* den aufgeschlossenen Blüthenköpfchen der turkestanischen Form von Artemisia maritima. 1830 haben KAHLER und ALMS unabhängig von einander das Santonin entdeckt (1, 2).

Zur **Darstellung im Grossen** wird der getrocknete und gequetschte Wurmsamen mit Wasser und der Kalkmilch aus $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Aetzkalk eine Stunde gekocht. Der Rückstand wird nochmals mit verdünnterer Kalkmilch (aus $\frac{1}{25}$ des Wurmsamengewichts an Kalk) und ein drittes Mal mit Wasser allein ausgekocht. Die vereinigten Abkochungen werden bis auf etwa das anderthalbfache vom Gewicht des in Arbeit genommenen Wurmsamens eingedampft und nach dem Filtriren bei 20—30° C. mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Das an der Oberfläche abgeschiedene braune Harz, welches kein Santonin enthält, wird abgeschöpft. Nach 8tägigem Stehen hat sich Santonin und Harz zusammen als braune, körnige Masse zu Boden gesetzt. Dieses Produkt wird dann zweckmässig durch Ausziehen mit heissem, ammoniakhaltigem Wasser vom Harz befreit und das durch Abpressen vom Rest der Waschflüssigkeit getrennte Santonin durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

ZARO u. VALENTE, Jahresber. 1878, pag. 825. 35) CANNIZZARO u. VALENTE, Jahresber. 1877, pag. 810; 1878, pag. 822. 36) STRÜVER, Gazz. chim. ital. 8, pag. 320. 37) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Jahresber. 1880, pag. 895. 38) CANNIZZARO, Jahresber. 1876, pag. 618. 39) SESTINI, Jahresber. 1876, pag. 619. 40) PANEBIANCO, Ber. 1878, pag. 2032. 41) SESTINI, Jahresber. 1875, pag. 608. 42) CANNIZZARO u. VALENTE, Jahresber. 1880, pag. 894. 43) NASINI, Ber. 1881, pag. 1512. 44) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Jahresber. 1880, pag. 894. 45) CANNIZZARO u. CARNELUTI, Ber. 1879, pag. 1574; Gazz. chim. ital. 12, pag. 393. 46) CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Ber. 1881, pag. 1517. 47) CANNIZZARO, Gazz. chim. ital. 13, pag. 385. 48) CANNIZZARO, Jahresber. 1873, pag. 620. 49) VILLAVECCHIA, Ber. 1885, pag. 2859. 50) NASINI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 378. 51) SESTINI u. DANESI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 83. 52) CANNIZZARO u. FABRIS, Ber. 1886, pag. 2260. 53) LUCK, Ann. 54, pag. 119; Jahresber. 1851, pag. 558. 54) GRABOWSKI, Ann. 143, pag. 279. 55) BOWMANN, Americ. Journ. Pharm. [3] 11, pag. 389. 56) DACCOMO, Annali di chimica e farmacologia, Ser. 4, Vol. 6 (1887); Chem. Centralbl. 1887; Ber. 1888, pag. 2962. 57) LUCK, Ber. 1888, pag. 3465. 58) PATERNÒ, Ber. 1889, pag. 463. 59) GMELIN's Handbuch der organischen Chemie; 4. Aufl., Bd. 7, pag. 1064. 60) PATERNÒ, Gazz. chim. ital. 12, pag. 337; Ber. 1883, pag. 800. 61) ARNAUDON, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1858, pag. 264. 62) STEIN, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 92. 63) PANEBIANCO, Gazz. chim. ital. 10, pag. 78.

Ausbeute 1,5—2,3 % vom Gewicht des Wurmsamens (3). Ueber andere Darstellungsmethoden s. (4—8).

Anwendung in der Medicin als bestes Mittel gegen den Spulwurm (9).

Farblose, perlglänzende, rhombische Tafeln (10—12), plattgedrückte Säulen oder federartige, perlmutterglänzende Krystallgruppirungen, die sich am Lichte rasch gelb färben, (8); Schmp. 169—170°. Sublimirbar unter theilweiser Zersetzung. Es ist geruch- und für sich fast geschmacklos; in alkoholischer Lösung stark bitter. Spec. Gew. bei 20° = 1,247 (8). Optisch linksdrehend, s. (13—16). Löslich in 4000—5000 Thln. kaltem und in 250 Thln. siedendem Wasser; in 43 Thln. Weingeist (spec. Gewicht 0,848) bei 17,5°; in 12 Thln. bei 50°; in 2,7 bei Thln. 80°. Ferner in 75 Thln. kaltem und in 42 Thln. siedendem Aether (6) Löslich in fetten und ätherischen Oelen, leicht löslich in Chloroform.

Die Krystalle färben sich bei Tageslicht langsam gelb, bei direktem Sonnenlicht schon nach 10 Minuten, werden dann dunkler und zerspringen dabei lebhaft. Die Farbenwandlung findet sowohl in der Luft, als auch in andern Gasen und unter Flüssigkeiten statt. Gelbes, grünes und rothes Licht wirken nicht ein (17). Setzt man eine alkoholische Lösung von Santonin mehrere Monate dem Sonnenlichte aus, so entsteht als Hauptprodukt der [α-]Aethylester der Photosantonsäure (Photosantonid) und daneben der isomere [β-]Aethylester und etwas Photosantonsäure. In essigsaurer Lösung der Sonne ausgesetzt, bilden sich Photosantonsäure, Isophotosantonsäure, sowie Acetat und Diacetat der letzteren (19, 20).

Chlor wirkt substituirend auf Santonin. Mit Brom entsteht in verdünnter alkoholischer Lösung ein krystallinisches Produkt neben einem orangefarbenen Harz (17), in Eisessiglösung ein in rothen Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt $C_{15}H_{18}O_3 \cdot Br_2$ (?) (18). Oxydation mit Salpetersäure liefert Kohlensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Blausäure. Kaliumpermanganat und viele andere Oxydationsmittel wirken nicht ein (17, 21). Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Santonige Säure. Beim Glühen mit Zinkstaub bildet sich 1-4-Dimethylnaphtalin, Dimethylnaphtol und Propylen (22). Erwärmen mit Alkali liefert Santonsäure (23), als deren Lacton das Santonin aufzufassen ist; Kochen mit Barytwasser die isomere Santonsäure (18, 24). Schmelzendes Kali bildet Ameisensäure, Essigsäure (?) und Propionsäure (25). Beim Uebergiessen mit alkoholischem Kali entsteht eine carminrothe, charakteristische Färbung. — Beim Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5 entsteht in geringer Menge ein Körper $C_{15}H_{17}ClO_2$ (Schmp. 125°); bei Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 bildet sich ein bei 182° schmelzendes Derivat von der Formel $C_{15}H_{16}Cl_2O$ (26). — Hydroxylamin liefert ein Oxim $C_{15}H_{19}NO_3$ (27). — Mit Phenylhydrazin entsteht ein

Phenylhydrazinderivat, $C_{15}H_{18}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Strohgelbe Nädelchen; Schmelzpunkt 220° (28).

Monochlor-, Dichlor- und Trichlorsantonin sind durch direkte Substitution dargestellt worden (29). Dichlorsantonin entsteht auch durch Eintragen von chlorsaurem Kali in die Lösung von Santonin in Salzsäure, der etwas Alkohol zugesetzt ist (17).

Isosantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, entsteht durch 3stündiges Erwärmen von Santonin mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingiessen des Produktes in Wasser (42). — Krystalle; Schmp. 137—138°. Durch Behandlung mit Sodalösung entsteht Metasantonsäure.

Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$. Durch mehrstündiges Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestilliren des letzteren und Erhitzen des Rückstandes auf 180° (34).

— Rhombische Krystalle; Schmp. 127° (14, 15). Beim Kochen mit Kali entsteht Metasantonsäure.

Parasantonid, $C_{15}H_{18}O_3$. Durch mehrstündiges Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestilliren des letzteren und Erhitzen des Rückstandes auf 260° (34). — Rhombische Krystalle; Schmp. 110°. Drehungsvermögen: (43). Beim Kochen mit Kali oder Salzsäure bildet sich Parasantonsäure.

α-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$. Bildet sich neben dem isomeren-β-Metasantonin bei fortgesetztem Kochen von Santonsäure, Parasantonid oder Parasantonsäure mit Jodwasserstoftsäure und rothem Phosphor (32, 44). — Rhombische Krystalle oder Nadeln; Schmp. 160·5°; Siedep. 238—240°. Am Lichte unveränderlich. Optisch rechts drehend. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Von Kalilauge wird es nicht verändert.

Monobrom-α-Metasantonin, $C_{15}N_{17}O_3Br$. Seideglänzende Nadeln; Schmp. 212°.

Dibrom-α-Metasantonin, $C_{15}H_{16}O_3Br_2$. Nadeln; Schmp. 184° (44).

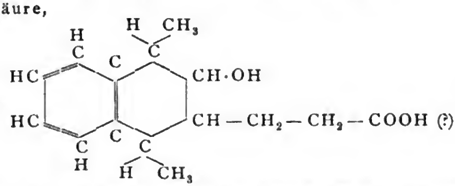
β-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$. Bildung s. bei α-Metasantonin. — Monokline Krystalle; Schmp. 136°. Optisches Drehungsvermögen: (14, 15).

Monobrom-β-Metasantonin, $C_{15}H_{17}O_3Br$. Krystalle; Schmp. 114°.

Dibrom-β-Metatantonin, $C_{15}H_{16}O_3Br_2$. Nadeln; Schmp. 186° (44).

Santonige Säure,

$C_{15}H_{20}O_3$ =



(27)

Entsteht durch Kochen von Santonin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (45). — Lange, glänzende Nadeln; Schmp. 178—179°; siedet im Vacuum unzersetzt. Optisch rechtsdrehend. In kaltem Wasser wenig, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich. Löst sich schon in der Kälte in kohlensauren Alkalien. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf die Schmelztemperatur des Bleis wird isosantonige Säure gebildet. Bei noch höherer Temperatur entsteht Dimethylnaphtol. Bei der Destillation über Zinkstaub werden Dimethylnaphtol, 1-4-Dimethylnaphtalin, Propylen und Spuren von Xylol erhalten (46). Erhitzen der santonigen Säure für sich liefert Hydrodimethylnaphtol, Propionsäure, Dimethylnaphtol, Hydrodimethylnaphtolpropionat und Dimethylnaphtalin (47).

$Na \cdot C_{15}H_{19}O_3$. Nädelchen. — $Ba \cdot A^*_2$. —

Methylester, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot CH_3$; Schmp. 82°.

Aethylester, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$; Schmp. 116°.

Aethylsantonigsäureäthylester, $C_{17}H_{23}O_3 \cdot C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Santonigsäureäthylesters (45). — Lange Nadeln; Schmelzpunkt 31—32°.

Bei der Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali entsteht die

Aethylsantonige Säure, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$. Lange, feine Nadeln; Schmp. 118°. Optisch rechtsdrehend.

Benzoylsantonigsäureäthylester, $C_{15}H_{18}O_3(C_2H_5)(C_7H_5O)$. Aus Santonigsäureester und Benzoylchlorid. — Krystalle; Schmp. 78°.

Isosantonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$. Entsteht durch Erhitzen von santoniger Säure mit 3 Thln. Barythydrat bei der Schmelztemperatur des Bleis (45). —

Tafeln; Schmp. 153—155°; Siedep. 150—160° bei 4 Millim. Druck. In Alkohol und Aether löslich, wenig in kaltem Wasser. Optisch inaktiv.

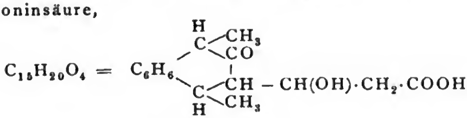
Aethylester, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$. Krystallinisch. Schmp. 125°. Aus der Kaliumverbindung des Methylesters entsteht durch Jodäthyl der

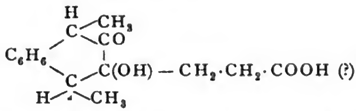
Aethylisosantonigsäureäthylester, $C_{17}H_{23}O_3 . C_2H_5$. — Nadeln; Schmp. 54°. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht die

Aethylisosantonige Säure, $C_{15}H_{19}O_3 . C_2H_5$. — Nadeln; Schmp. 143°.

Benzoylisosantonigsäureäthylester, $C_{15}H_{18}O_3(C_2H_5)(C_7H_5O)$. Aus Isosantonigsäureester und Benzoylchlorid (45). — Nadeln; Schmp. 90—91°.

Santoninsäure,



oder  (27).

Bildet sich beim Lösen ihres Lactons, des Santonins, in Natronlauge. Die mit Salzsäure übersättigte Lösung wird sofort mit Aether ausgeschüttelt (17). — Farblose, rhombische Krystalle (30), die am Lichte nicht gelb werden. Optisch linksdrehend (13). In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich; leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether löslich. Reagirt in wässriger Lösung stark sauer und zerlegt Carbonate unter Kohlensäureentwicklung. Bei längerem Erhitzen auf 120°, sowie bei Zusatz von Salzsäure, rascher noch von Schwefelsäure zur wässrigen Lösung wird Santonin zurückgebildet (23).

$Na \cdot C_{15}H_{19}O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, rhombische Krystalle, welche sich in 3 Thln kaltem Wasser und in 4 Thln. Alkohol (90%) lösen. Optisch linksdrehend (17, 23, 30, 31). — K Salz Gummiartige Masse (17). — CaA^*_2 (bei 100°). Farblose, sehr feine, seideglänzende Nadeln (17, 8). — $Ba \cdot A^*_2 + H_2O$ (bei 100°) — $Pb \cdot A^*_2$ (bei 100°), (17).

Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Isomer mit Santoninsäure. Bildet sich bei längerem (12 stündigem) Kochen von Santonin mit heiss gesättigtem Barytwasser (18, 24). — Rhombische Krystalle (aus verdünntem Alkohol), die sich auch im Sonnenlicht nicht gelb färben; Schmp. 161—163°. Zersetzt sich bei längerem Schmelzen. In kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser leicht löslich. Optisch linksdrehend: (14, 15). Es konnte bis jetzt nicht wieder in Santonin umgewandelt werden. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Siedep. 235—245°) und ein Jodür $C_{15}H_{25}J$ (Siedep. 143—145° bei 5 Millim. Druck) (32). Bei längerem Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entstehen α-und β-Metasantonin (32, 33). Durch Reduktion mit Natriumamalgam bildet sich Hydrosantonsäure Kocht man mehrere Stunden mit Eisessig und destillirt darauf das Lösungsmittel ab, so entsteht beim Erhitzen des Rückstandes auf 180° Santonid, auf 260° Parasantonid (34). Bei der Destillation im luftverdünnten Raume bildet sich Metasantonsäure. Es giebt mit alkoholischem Kali nicht die violettrothe Reaction des Santonins. Zersetzt Carbonate.

$Na . C_{15}H_{19}O_4$ und BaA^*_2 sind auch in Alkohol sehr löslich und krystallisiren schwierig. — $Ag \cdot A^*$. Weisser, etwas löslicher Niederschlag.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3Cl$. Aus Santonsäure und Phosphortrichlorid oder Acetylchlorid (35). — Rhombische Krystalle; Schmp. 170—171° (14, 36).

Chlorid, $(C_{15}H_{18}O_3Cl)PO$. Durch Einwirkung von PCl_5 in Chloroformlösung (37). — Nadeln; Schmp. 198°.

Bromid, $C_{15}H_{19}O_3Br$. Trikline Krystalle; Schmp. 145·5° (36, 14, 34).

Jodid, $C_{15}H_{19}O_3J$. Schmp. 136° (34).

Methylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot CH_3$. Rhombische Krystalle; Schmp. 86—86·5° (36, 38, 14).

Aethylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_2H_5$. Rhombische Krystalle; Schmp. 88—89° (36, 39, 14).

N-Propylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_3H_7$. Dicker Syrup; Siedep. 220° bei 3 Millim. Druck (14, 15).

Isobutylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_4H_9$. Nadeln; Schmp. 67° (14).

Allylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_3H_5$. Glänzende Blättchen; Schmp. 54—55° (14).

Benzylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_7H_7$. Schmp. 84·3° (40).

Acetylsantonsäure, $C_{15}H_{19}O_4(C_2H_3O)$. Prismatische Krystalle; Schmp. 139 bis 140° (41).

Hydrosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_4$. Entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Santonsäure (38). — Rhombische Krystalle; Schmp. gegen 170°. Optisch rechtsdrehend. Silberoxyd oxydirt zu Metasantonsäure.

$K\cdot C_{15}H_{21}O_4 + 2H_2O$. Monoklin. — $Na\cdot A^* + 3H_2O$. Rhombisch.

Hydrosantonid, $C_{15}H_{20}O_3$. Durch Erhitzen von Hydrosantonsäure mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (34). — Rhombische Krystalle (36); Schmp. 155—156°. Alkoholisches Kali führt es in Hydrosantonsäure über.

Acetylhydrosantonid, $C_{15}H_{19}O_3(C_2H_3O.)$ Aus Hydrosantonsäure und Acetylchlorid (34). — Nadeln; Schmp. 204—205·5°.

Benzoylhydrosantonid, $C_{15}H_{19}O_3(C_7H_5O)$. Kleine Nadeln; Schmp. 156·5 bis 157° (38).

Hydrosantonamid, $C_{15}H_{21}O_3\cdot NH_2$. Aus den beiden vorhergehenden Körpern durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120—130° (38). — Krystallinische Flocken; Schmelzpunkt 190°.

Metasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$ Entsteht durch Oxydation von Hydrosantonsäure mit Silberoxyd (48), durch Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Isosantonin, durch Destillation von Santonsäure im Vacuum und durch Kochen von Santonid mit Kalilauge (42). — Rhombische Krystalle (36); Schmp. 161—167° unter Zersetzung. Optisch linksdrehend.

Die Alkalisalze sind leicht löslich und krystallisiren nicht. — $Ag\cdot C_{15}H_{19}O_4$. Niederschlag.

Methylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot CH_3$. Monokline Tafeln; Schmp. 101·5—102·5°.

Chlorid, $C_{15}H_{19}O_3Cl$. Rhombische Krystalle; Schmp. 139°.

Parasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Bildet sich aus Parasantonid durch Natronlauge oder verdünnte Salzsäure (34). — Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Krystallen (36). Drehungsvermögen: s. (14). Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid entsteht Parasantonid. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bilden sich α-und-β-Metasantonin.

Natriumsalz. Glänzende Blättchen, in Natronlauge schwer löslich. — $Ba\cdot(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Feine Nadeln.

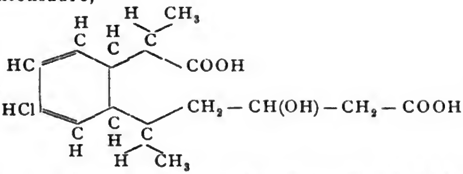
Methylester, $C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische Prismen; Schmp. 183—184° (34, 36, 14).

Aethylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_2H_5$. Rhombische Krystalle; Schmp. 172° (34, 36, 15.)

N-Propylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_3H_7$. Prismen; Schmp. 113° (14, 15).

Allylester, $C_{15}H_{19}O_4\cdot C_3H_5$· Schmp. 149° (15).

Photosantonsäure,

$C_{15}H_{22}O_5 =$  (?) (27)

Bildet sich bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Lösung von Santonin, in besserer Ausbeute bei Anwendung essigsaurer Lösung (19, 49) — Prismatische Krystalle (aus Alkohol), welche bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren und dann bei 154—155° schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. — Die nach der Abgabe von 1 Mol. Wasser zurückbleibende Säure $C_{15}H_{20}O_4$ ist einbasisch und steht zur Photosantonsäure in demselben Verhältniss wie Santonin zur Santoninsäure. — Drehungsvermögen: s. (50). Beim Erhitzen für sich in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome (51), sowie beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (52) entsteht unter Kohlensäureentwicklung Pyrophotosantonsäure.

Die Alkalisalze krystallisiren nicht. — $(NH_4)_2C_{15}H_{20}O_5 \cdot + 6H_2O$. Krystallinische Krusten. — $Ca \cdot A^*_2 + 3H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Ca \cdot A^* \cdot + H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba \cdot A^*$(bei 100°) — Ag_2A^*. Weisser Niederschlag.

α-Photosantonin, Aethylester der wasserfreien Photosantonsäure,

$$C_{17}H_{24}O_4 = C_{13}H_9\left\{\begin{array}{l} O \searrow \\ CO \nearrow \\ COOC_2H_5 \end{array}\right.$$

. Entsteht aus Photosantonsäure durch Alkohol und Schwefelsäure, aus photosantonsaurem Silber durch Jodäthyl und durch dreimonatliche Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Santoninlösung (49). — Krystalle; Schmp. 68—69°. Linksdrehend. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser.

β-Photosantonin. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des iosmeren α-Derivates. — Tafelförmige Krystalle; Schmp. 154—155°. Rechtsdrehend.

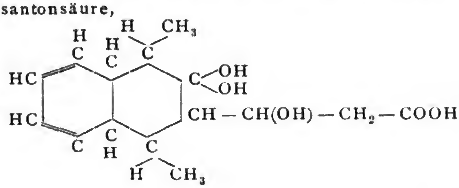
Dehydrophotosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Durch Verseifen ihres Diäthyläthers mit Alkali (49). — Krystallinisch; Schmp. 132—133°. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Rechtsdrehend. Zweibasische Säure. — $Ba \cdot C_{13}H_{18}(CO_2)_2$. Amorph.

Dehydrophotosantonsäurediäthylester, $C_{15}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. Entsteht beim Durchleiten von gasförmiger Salzsäure durch eine alkoholische Lösung von Photosantonsäure (49). — Flüssig, im Vacuum destillirbar. Erstarrt nicht bei — 10°. Rechtsdrehend.

Pyrophotosantonsäure, $C_{14}H_{20}O_2$. Entsteht durch Erhitzen von Photosantonsäure für sich in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome (51), sowie beim Erwärmen von Photosantonsäure mit Jodwasserstoff (52). Krystalle; Schmp. 94·5°.

Das Bariumsalz liefert bei der Destillation mit Barythydrat einen bei 222° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (51).

Isophotosantonsäure,

$C_{15}H_{22}O_5 =$  (?) (52)

Bildet sich neben Photosantonsäure bei der Einwirkung des Lichtes auf essigsaure Santoninlösung (52). — Dicke, trimetrische Krystalle (aus Alkohol), welche bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren, indem dabei das Lacton $C_{15}H_{20}O_4$ entsteht. Letzteres schmilzt bei 163—164°. Die Isophotosantonsäure ist in Wasser wenig, in Aether ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich. Optisch rechtsdrehend. In Alkalien und den warmen Lösungen der Alkalicarbonate mit orangerother Farbe löslich. Einbasisch. Liefert keine Ester.

$Ba\cdot(C_{15}H_{21}O_5)_2 + H_2O$. Amorphes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Ein Monoacetat, $C_{17}H_{22}O_5$, Nadeln; Schmp. 183° und ein

Diacetat, Schmp. 163—166° entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung der Isophotosantonsäure (52).

Filixsäure. Vorkommen im ätherischen Extracte der officinellen Farnkrautwurzel *(Aspidium filix mas)* (53, 54), sowie in *Aspidium rigidum* (55).

Zur Darstellung wird das ätherische Farnkrautwurzelextract mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 %) und 1 Vol. Aether ausgeschüttelt und die dabei als braune, harzige Masse abgeschiedene, rohe Filixsäure mit derselben Mischung gewaschen. Nach wiederholtem, längerem Auskochen mit wenig Aether erhält man einen gelblichen Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether bei 179—180° schmilzt (56).

Mikroskopische, glänzende Blättchen; Schmp. 184·5° (57). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol; ziemlich löslich in Eisessig, Aether, Amylalkohol und Toluol (56). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Buttersäure und Phloroglucin. Aus Butyrylchlorid und Phloroglucin wurde keine Filixsäure erhalten (54). Beim Erhitzen der Filixsäure über den Schmelzpunkt, sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 170—190° oder mit Salzsäure auf 150 bis 160° wird Isobuttersäure abgespalten (56). — Chromsäure in Eisessiglösung verbrennt die Substanz vollständig. — Mit Kaliumpermanganat entsteht Buttersäure uud Oxalsäure. — Das beim Erhitzen der Filixsäure mit Wasser oder Salzsäure neben Isobuttersäure erhaltene Spaltungsprodukt liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) Phtalsäure und etwas Oxalsäure (56). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht ein an der Luft sich rasch oxydirender Körper (56).

Formel und Constitution der Filixsäure sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt (56—58).

Mit Benzoylchlorid entsteht eine Monobenzoylfilixsäure. Farblose Krystalle; Schmp. 123°.

Mit Jodäthyl entsteht eine Aethylverbindung vom Schm. 142°; mit Propyljodid ein Propylderivat; Schmp. 158°. Aethylenbromid liefert eine Aethylenverbindung vom Schmp. 165°. — Anilidofilixsäure. Schmp. 140°. — Phenylhydrazinfilixsäure. Schmp. 198° (56, 57).

Monochlor- und Trichorfilixsäure s. (59). Monobromfilixsäure. Rothe Prismen Schmp. 122° (56).

Lapachosäure, (Taigusäure, Grönhartin),

$$C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_4\begin{cases} CH{=}CH\cdot CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. ? \\ O_2 \\ OH \end{cases}$$

Vorkommen im Lapacho, einem von einer südamerikanischen Bigogniacee herstammenden Farbholze (60), im Taiguholz (aus Paraguay) (61) und im Grönhart (aus Surinam) (62).

Die Darstellung geschieht durch Auskochen des Lapachoholzes mit Sodalösung, Fällen des Natronsalzes mit Salzsäure und Behandeln des Niederschlags mit Aether, wobei eine amorphe

Beimengung zurückbleibt, während die Lapachosäure in Lösung geht. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wird sie rein erhalten. Ausbeute circa 5 % des Holzes (60).

Monokline Prismen oder Blättchen. Krystallform s. (63); Schmp. 138°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, heissem Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Aether. In Alkalien und Erdalkalien mit blutrother Farbe löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·38) bildet sich in beträchtlicher Menge Phtalsäure. — Destillation über Zinkstaub liefert Naphtalin und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, darunter sehr wahrscheinlich Isobutylen. Bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung bildet sich eine in farblosen Nadeln krystallisirende, gegen 100° schmelzende Hydrolapachosäure, die an der Luft sehr leicht wieder in Lapachosäure übergeht. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphorsäure entsteht ein bei 304—306° siedender Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Amylnaphtalin. Beim Lösen in 5 Thln. abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1·49) oder in 4 Thln. abgekühlter conc. Schwefelsäure entsteht das isomere Lapachon (60).

Die Salze der Lapachosäure krystallisiren und sind roth gefärbt. Die Alkalisalze sind leicht, die Erdalkali-, Blei- und Silbersalze in Wasser schwer löslich.

Anilinsalz, $C_{15}H_{14}O_3 \cdot C_6H_7N$. Orangegelbe Nadeln; Schmp. 121—122°.

p-Toluidinsalz, $C_{15}H_{14}O_3 \cdot C_7H_9N$. Orangegelbe Tafeln; Schmp. 129·5—130°.

o-Toluidinsalz. Gelbe Tafeln; Schmp. 135° (60).

Acetylderivat, $C_{15}H_{13}O_3(C_2H_3O)$. Schwefelgelbe, glänzende Prismen (aus Alkohol); Schmp. 82—83°.

Brom liefert in essigsaurer Lösung Bromlapachosäure. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) entsteht ein Nitroderivat, $C_{15}H_{12}O_3(NO_2)(C_2H_3O)$. Rothe Blättchen (aus Benzol); Schmp. 166—168°.

Diacetylderivat, $\begin{matrix} C_{15}H_{13}(OC_2H_3O)O \\ | \\ C_{15}H_{13}(OC_2H_3O)O \end{matrix}$ (?) Farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol oder Essigsäure); Schmp. 131—132°. Beim Erwärmen mit Alkali wird keine Lapachosäure regenerirt.

Bromlapachosäure, $C_{15}H_{13}BrO_3$. Durch Einwirkung von Brom auf Lapachosäure oder deren Monoacetylderivat in Essigsäurelösung. — Orangerothe Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 139—140°. In Alkali unlöslich. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure, während es in der Kälte durch Salpetersäure nicht angegriffen wird. In conc. Schwefelsäure, sowie in alkoholischem Kali ist es unverändert löslich (60).

$$\text{Lapachon, } C_{30}H_{28}O_6 = C_{10}H_4\left\{\begin{matrix} C_5H_9 & C_5H_9 \\ O & — & O \\ O & — & O \\ OH & OH \end{matrix}\right\}C_{10}H_4 \text{ (?)}$$

Entsteht durch Lösen von Lapachosäure in 5 Thln. abgekühlter conc. Salpetersäure, zweckmässiger in 4 Thln. abgekühlter conc. Schwefelsäure und Eingiessen des Produktes in Wasser (60). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 155—156°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Unterscheidet sich von der Lapachosäure durch seine Unfähigkeit, sich mit Alkalien zu verbinden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine

Verbindung, $C_{30}H_{26}O_5$ (?). Metallglänzende, broncefarbene Blättchen. In Alkohol und Aether spurenweise mit azurblauer Farbe löslich. In den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich.

LADENBURG und BAURATH.

Druckfehlerverzeichniss.

Bd. III. Seite 298 Zeile 3 v. u. lies »(44)« statt »(45)«.
" 300 " 2 v. u. lies »DE VRIES« statt »PFEFFER«.
Bd. IV. " 315 " 14 v. u. lies »Der Niederschlag« statt »ce Nnt Zr Dederschlag«.
Bd. VII. " 62 " 13 v. o. lies »Dicarb intetracarbonsäure« statt »Dicarbontetracarbonsäure«.
" 440 " 18 v. u. lies »Jodnaphtylamins« statt »Jodnaphtalins«.
" 448 " 19 v. u. lies »Dinitrophenyl-β-naphtylamin« statt »Dinitro-β-naphtylamin.«
" 458 " 10 v. u. lies »feurig« statt »feurich«.
" 480 " 10 v. o. lies »Naphtsulton« statt »Naphtsulfon«.
" 480 " 18 v. u. lies Naphtsulton statt Naphtsulfon.
" 480 " 6 v. u. lies »Chlornaphtsulton« statt »Chlornaphtsulfon«.
" 571 " 19 v. o. lies α-Isonitroso-β-Naphton statt α-Nitroso-β-Naphton.

Register für Band VII.

BRESLAU,
EDUARD TREWENDTS BUCHDRUCKEREI
(SETZERINNENSCHULE).